

**VŠB - Technická univerzita Ostrava**  
**Fakulta strojní**  
**Katedra mechanické technologie**

**Studium vlivu vstupních surovin na  
křehkolomové vlastnosti sklovitého  
smaltového povlaku.**

**Study of the Influence Input Raw Material on Break  
Characteristics of the Vitreous Enamel Coating.**

<b>Student:</b>	<b>Bc. Leopold Murcina</b>
<b>Vedoucí diplomové práce:</b>	<b>doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.</b>

**Ostrava 2009**

## Zadání diplomové práce

Student:

**Bc. Leopold Murcina**

Studijní program:

N2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

2303T002 Strojírenská technologie

Téma:

**Studium vlivu vstupních surovin na křehkolomové vlastnosti sklovitého smaltového povlaku**  
**Study of the Influence Input Raw Material on Break Characteristics of the Vitreous Enamel Coating**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte výrobu a vlastnosti sklovitého smaltového povlaku.
2. Prostudujte vliv velikosti jílu na křehkolomové vlastnosti sklovitého smaltového povlaku.
3. Navrhněte metodiku experimentálních prací.
4. Proveďte experimentální zkoušky a jejich vyhodnocení.
5. Zpracujte technickou zprávu v rozsahu 30 - 35 stran.

Seznam doporučené odborné literatury:

- MENČÍK, J.: *Pevnost a lom skla a keramiky*. SNTL, Praha, 1990. 389 s. ISBN 80-03-00205-2.  
PODJUKLOVÁ, J.: *Speciální technologie povrchových úprav I*. Učební texty VŠB – TU Ostrava, 1994. 1. vydání. 71 s. ISBN 80-7078-235-8.  
MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*. Učební texty VŠB – TU Ostrava, 2006. 3. vydání. 156 s. ISBN 80-248-1217-7.  
BOUŠE, V. a kol: *Smalty a jejich použití v protikorozi ochraně*. SNTL, Praha, 1986. 216 s.


Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

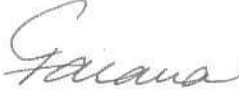
Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.**

Datum zadání: 29.09.2008

Datum odevzdání: 22.05.2009



  
prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.  
vedoucí katedry

  
prof. Ing. Radim Farana, CSc.  
děkan fakulty

## **Prohlášení studenta**

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě, 22. května 2009

.....  
podpis studenta

Prohlašuji, že

- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB–TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst.3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB–TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB–TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB–TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB–TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB–TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě, 22. května 2009

.....

Leopold Murcina  
Sosnová 364  
739 61 Třinec 5

## **ANOTACE DIPLOMOVÉ PRÁCE**

MURCINA, L. Studium vlivu vstupních surovin na křehkolomové vlastnosti sklovitého smaltového povlaku. Ostrava: katedra mechanické technologie, Fakulta strojní, VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2009, 90 s. Diplomová práce, vedoucí: Podjuklová, J.

Diplomová práce se zabývá studiem vlivu velikosti jílových anorganických složek a jejich stáří, na křehkolomové vlastnosti sklovitých smaltových povlaků. Zabývá se rovněž vhodností použití kalcinovaných kaolínů při smaltování a na jejich křehkolomové vlastnosti. Na základě prakticky provedených experimentů, bylo zpracováno komplexní vyhodnocení vlivů, které působí na kvalitu sklovitých smaltových povlaků, tj. na tvrdost, lomovou houževnatost, odolnost proti nárazům a vzhledu.

Z výsledků experimentů vyplývá, že jemně mleté jíly pozitivně ovlivňují křehkolomové vlastnosti sklovitých smaltů. Snižují mikrotvrdost a zvyšují lomovou houževnatost. Zároveň se prokázalo, že vyžrálost jemně mletých jíků kladně ovlivňuje křehkolomové vlastnosti smaltů. Výsledky rovněž potvrzují, vhodnost využití kalcinovaných kaolínů ve smaltování. Je však třeba upravit dobu vpalování.

Uvedené vlivy jsou podrobně popsány, vyhodnoceny a jsou přínosem při aplikaci smaltových povlaků v praxi.

## **ANNOTATION OF THESIS**

MURCINA, L. Study of the Influence Input Raw Material on Break Characteristics of the Vitreous Enamel Coating. Ostrava: Mechanical Technology Department, Faculty of Mechanical Engineering, VŠB – Technical University of Ostrava, 2009, 90 p. Thesis, head: Podjuklová, J.

This thesis deals with the study of the influence of the size of clay inorganic components and of their age on brittle-fracture properties of vitreous enamel coatings. It deals with appropriateness of use of calcined kaoline at enamelling and on their brittle-fracture properties as well. On the basis of practically conducted experiments the complex evaluation of influences had been processed in terms of their influence on the quality of vitreous enamel coatings, i.e. its hardness, fracture toughness, impact resistance and appearance.

Results from experiments show that finely ground clays positively influence brittle-fracture properties of vitreous enamels. They reduce microhardness and increase fracture toughness. At the same time it was demonstrated that maturity of finely ground clays positively influence brittle-fracture properties of enamels. Results also confirm the appropriateness of utilization of calcined kaoline in enamelling. However it is necessary to adjust the baking time.

Mentioned influences are described in detail, evaluated and they contribute to the enamel coat application in practice.

## OBSAH

<b>SEZNAM POUŽITÉHO ZNAČENÍ .....</b>	<b>8</b>
<b>1 ÚVOD.....</b>	<b>9</b>
<b>2 VLASTNOSTI SKLOVITÝCH SMALTOVÝCH POVLAKŮ .....</b>	<b>10</b>
2.1 DEFINICE SMALTŮ .....	10
2.2 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI SMALTŮ .....	10
2.2.1 Celistvost smaltového povlaku.....	10
2.2.2 Přídržnost smaltu ke kovu.....	11
2.2.3 Mechanické vlastnosti smaltu .....	11
2.2.4 Termické vlastnosti smaltu .....	12
2.2.5 Optické vlastnosti smaltu.....	13
2.2.6 Elektrické vlastnosti smaltu .....	13
2.3 CHEMICKÉ VLASTNOSTI SMALTŮ .....	13
2.3.1 Smalty s velkou chemickou odolností.....	13
2.3.2 Smalty se střední chemickou odolností .....	14
2.3.3 Smalty pro běžné spotřební zboží .....	14
2.3.4 Smalty žáruvzdorné.....	14
2.4 KOROZNÍ VLASTNOSTI SMALTŮ .....	14
2.5 TEPELNÉ VLASTNOSTI SMALTŮ .....	15
<b>3 VÝROBA SKLOVITÉHO SMALTOVÉHO POVLAKU .....</b>	<b>16</b>
3.1 SUROVINY PRO VÝROBU SMALTŮ .....	16
3.2 DRUHY SMALTOVÝCH POVLAKŮ .....	19
3.2.1 Smalty na ocelový plech .....	19
3.2.2 Smalty na šedou litinu.....	20
3.2.3 Smalty na neželezné kovy.....	21
<b>4 PODKLADOVÝ KOV PRO SMALTOVÁNÍ.....</b>	<b>21</b>
4.1 OCELOVÝ PLECH PRO SMALTOVÁNÍ .....	21
4.1.1 Metalografická struktura ocelí pro smaltování .....	22
4.1.2 Vliv jednotlivých prvků na smaltovatelnost ocelí.....	22
4.2 LITINA.....	23
4.3 HLINÍK A JEHO SLITINY .....	23
<b>5 POVRCHOVÁ PŘEDÚPRAVA KOVŮ .....</b>	<b>24</b>
5.1 CHEMICKÁ POVRCHOVÁ PŘEDÚPRAVA .....	24
5.1.1 Odmašťování .....	24
5.1.2 Moření.....	24
5.1.3 Neutralizace.....	25
5.1.4 Niklování.....	26
5.2 MECHANICKÁ POVRCHOVÁ PŘEDÚPRAVA .....	26
<b>6 TECHNOLOGIE SMALTOVÁNÍ.....</b>	<b>27</b>
6.1 PŘÍPRAVA SMALTĚRSKÉ SUSPENZE .....	27
6.2 VÝROBA PRÁŠKOVÝCH SMALTŮ.....	28
6.3 NANÁŠENÍ SMALTU .....	28
6.3.1 Nanášení smaltů za mokra.....	29
6.3.2 Nanášení smaltů za sucha.....	31
6.4 SUŠENÍ SMALTU .....	31
6.5 VYPALOVÁNÍ SMALTU .....	32
6.6 OBECNÝ TECHNOLOGICKÝ POSTUP TVORBY SMALTOVÉHO POVLAKU .....	33
<b>7 FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÉ PROCESY UMOŽŇUJÍCÍ SPOJENÍ MEZI KOVEM A SKLOVITÝM SMALTOVÝM POVLAKEM .....</b>	<b>34</b>

<b>8</b>	<b>KŘEHKOLOMOVÉ VLASTNOSTI SKLOVITÝCH SMALTOVÝCH POVLAKŮ .....</b>	<b>36</b>
8.1	PEVNOST SKLA A KERAMIKY .....	36
8.1.1	<i>Sklo</i> .....	37
8.1.2	<i>Keramika</i> .....	38
8.2	LOM SKLA A KERAMIKY .....	39
8.2.1	<i>Lomová houževnatost skla a keramiky</i> .....	42
<b>9</b>	<b>VADY SMALTŮ .....</b>	<b>44</b>
<b>10</b>	<b>METODIKA EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ .....</b>	<b>45</b>
<b>11</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>46</b>
11.1	ZKUŠEBNÍ VZORKY .....	46
11.1.1	<i>Chemické složení – KOSMALT E 300 T</i> .....	47
11.1.2	<i>Mechanické vlastnosti – KOSMALT E 300 T</i> .....	47
11.2	POUŽITÉ DRUHY SMALTŮ .....	48
11.2.1	<i>Složení jednotlivých druhů smaltů</i> .....	48
11.3	POUŽITÉ DRUHY JÍLŮ .....	49
11.3.1	<i>Jíl Lasselsberger MIC</i> .....	49
11.3.2	<i>Kalcinované kaolíny K12T3M4 a K12T4M4</i> .....	50
11.4	PŘÍPRAVA SMALTÉŘSKÝCH BŘEČEK .....	51
11.5	ODMAŠTĚNÍ VZORKŮ .....	52
11.6	NANÁŠENÍ SMALTOVÉHO POVLAKU .....	54
11.7	SUŠENÍ SMALTOVÉHO POVLAKU.....	54
11.8	VYPALOVÁNÍ SMALTU .....	55
<b>12</b>	<b>MĚŘENÍ TLOUŠTKY SMALTOVÉHO POVLAKU .....</b>	<b>58</b>
12.1	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	60
<b>13</b>	<b>MIKROTVRDOST SMALTOVÉHO POVLAKU .....</b>	<b>61</b>
13.1	MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI.....	64
13.2	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	65
13.3	POROVNÁNÍ MIKROTVRDOSTI SMALTŮ S ČERSTVÝM JEMNÝM JÍLEM MIC A DVA ROKY STARÝM JEMNÝM JÍLEM MIC.....	66
13.4	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	68
<b>14</b>	<b>LOMOVÁ HOUŽEVNATOST SMALTOVÉHO POVLAKU.....</b>	<b>68</b>
14.1	MĚŘENÍ LOMOVÉ HOUŽEVNATOSTI .....	70
14.2	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	71
14.3	POROVNÁNÍ LOMOVÉ HOUŽEVNATOSTI SMALTŮ S ČERSTVÝM JEMNÝM JÍLEM MIC A DVA ROKY STARÝM JEMNÝM JÍLEM MIC. ....	72
14.4	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	73
14.5	FOTODOKUMENTACE ZE ZKOUŠEK MIKROTVRDOSTI A LOMOVÉ HOUŽEVNATOSTI .....	74
<b>15</b>	<b>STANOVENÍ ODOLNOSTI SMALTOVÉHO POVLAKU PROTI NÁRAZU – ZKOUŠKA NASTŘELOVÁNÍM .....</b>	<b>78</b>
15.1	ZKOUŠKA NASTŘELOVÁNÍM .....	79
15.2	FOTODOKUMENTACE ZE ZKOUŠKY NASTŘELOVÁNÍM .....	80
15.3	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	83
<b>16</b>	<b>POROVNÁNÍ VZHLEDOVÝCH VLASTNOSTÍ SMALTŮ PŘI POUŽITÍ RŮZNÝCH DRUHŮ JÍLOVÝCH SLOŽEK.....</b>	<b>83</b>
<b>17</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>86</b>
<b>18</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>89</b>

## SEZNAM POUŽITÉHO ZNAČENÍ

veličina	popis	jednotka
$a$	délka nebo jiný charakteristický rozměr trhliny	[m]
$c$	délka trhliny	[m]
$d$	délka úhlopříčky vtisku při měření mikrotvrdosti	[m]
$E$	modul pružnosti v tahu	[Pa]
$F$	zatěžující síla při měření mikrotvrdosti	[N]
$G$	rychlost uvolňování energie, hnací síla trhliny	[J.m <sup>-2</sup> ]
$G_C$	kritická rychlost uvolňování energie, měrná lomová energie	[J.m <sup>-2</sup> ]
$HV_{0,1}$	tvrdost podle Vickerse	[Pa]
$\Phi HV_{0,1}$	průměrná hodnota tvrdosti podle Vickerse	[Pa]
$K$	faktor intenzity napětí	[Pa.m <sup>1/2</sup> ]
$K_C$	kritická hodnota faktoru intenzity napětí	[Pa.m <sup>1/2</sup> ]
$K_{IC}$	lomová houževnatost	[Pa.m <sup>1/2</sup> ]
$Y$	součinitel tvaru trhliny (kalibrační faktor), závisle proměnná	
$\alpha$	úhel jehlanu [136°] Hanemannova mikrotvrdostní jehla	[°]
$\beta$	součinitel objemové teplovní roztažnosti	[K <sup>-1</sup> ]
$\sigma$	normální napětí	[Pa]
$\sigma_c$	lomové napětí	[Pa]



## **Zadání:**

1. Prostudujte výrobu a vlastnosti sklovitého smaltového povlaku.
2. Prostudujte vliv velikosti jílu na křehkolomové vlastnosti sklovitého smaltového povlaku.
3. Navrhněte metodiku experimentálních prací.
4. Proved'te experimentální zkoušky a jejich vyhodnocení.
5. Zpracujte technickou zprávu v rozsahu 30 – 35 stran.

## **1 ÚVOD**

V souvislosti s celosvětovou snahou omezit spotřebu kovů a energie, se klade mimořádný důraz na prodloužení životnosti a zvýšení funkčnosti kovových výrobků. Vysoký nárůst průmyslových odvětví nese s sebou i vyšší nárůst exhalací znečišťujících atmosféru. Zejména zvyšováním koncentrace  $\text{SO}_2$ , dochází ke zvýšení agresivity atmosféry a prostředí. To následně vede ke zvýšenému koroznímu namáhání průmyslových, výrobků, konstrukcí, strojů a zařízení. Tím dochází k jejich rychlejšímu znehodnocování. Surovin např. ušlechtilých kovů potřebných pro výrobu legovaných ocelí a speciálních slitin ubývá a tím jsou možnosti výroby korozi odolávajících materiálů dosti omezené a ekonomicky náročné. Obejít se bez materiálů odolávajících koroznímu prostředí při zvýšených teplotách je těžké zejména v energetice, strojírenství či automobilovém průmyslu. Značný důraz je proto kladen na povrchové úpravy materiálů a hledání nových způsobů jejich ochrany.

Sklovitý smaltový povlak je jeden ze způsobů povrchové ochrany, která zaručuje dobrou odolnost proti vysoce agresivnímu prostředí a korozi. Smalty se jeví jako velmi výhodné a to i přesto, že je jejich využití limitováno vysokou pracností výroby, náročností na dodržení předepsané technologie a v neposlední řadě náročností energetickou. Smalty mají mnoho výborných vlastností jako chemická odolnost vůči kyselinám, zdravotní nezávadnost či odolnost proti otěru. Na straně

druhé mají však i své nevýhody. Nízká hodnota lomové houževnatosti způsobuje nízkou odolnost proti praskání a vznik trhlin smaltového povlaku.

Smaltování kovů bylo známo a používáno již ve starověkém Egyptě, Japonsku, Indii a Číně. Používalo se především jako zdobící prvek na špercích. Výraznější zlom v použití smaltu nastal v období Byzance, kdy se jím zalévaly reliéfy vytepané v kovu. V tomto období také používání smaltu proniká do Evropy. Nejstarší použití smaltu v naší zemi je na českých korunovačních klenotech. Používání smaltu na železo (šedou litinu) se datuje od počátku 19. století, smaltování oceli na našem území pak kolem roku 1850.

## **2 VLASTNOSTI SKLOVITÝCH SMALTOVÝCH POVLAKŮ**

### **2.1 Definice smaltů**

*„Smalt je výsledný produkt fyzikálně chemických reakcí v procesu tepelného zpracování skla komplikovaného chemického složení s dalšími složkami anorganického charakteru, spojující v sobě vlastnosti skla a keramiky se schopností adheze ke kovu“. [5]*

### **2.2 Fyzikální vlastnosti smaltů**

Z fyzikálních vlastností smaltových povlaků jsou významné zejména:

- celistvost smaltového povlaku
- přídržnost smaltu ke kovu
- mechanické vlastnosti
- termické vlastnosti
- optické vlastnosti
- elektrické vlastnosti

#### *2.2.1 Celistvost smaltového povlaku*

Celistvost je hlavní požadavek na smaltový povrch. Sleduje se vizuálně, nebo stanovením elektroizolačních vlastností a je základním předpokladem vhodných funkčních vlastností smaltu, zejména jeho protikorozní odolnosti.

### 2.2.2 Přídržnost smaltu ke kovu

Podstatou přídržnosti jsou fyzikálně chemické reakce na fázovém rozhraní kov – smalt. Při tepelném zpracování povlaku probíhá v tavenině smaltu transport iontů  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  k fázovému rozhraní. Na fázovém rozhraní proběhne redukce těchto iontů s následným vznikem kovových částic (slitiny kobaltu nebo niklu s železem). Jelikož kobalt a nikl jsou elektropozitivnější než železo, dojde k intenzivnímu rozpouštění oceli v místech, kde je ocel v přímém styku s taveninou. Během několika minut vypalování smaltu dojde k vzájemnému propojení korodovaných míst a elektropozitivnější kovové částice jsou obklopeny roztavenou sklovinou. Neobsahuje – li smaltový povlak oxid kobaltnatý nebo oxid nikelnatý, má tento povlak minimální přídržnost. [1]

### 2.2.3 Mechanické vlastnosti smaltu

#### *Tloušťka povlaku*

Tloušťka smaltového povlaku je u výrobků stanovena normami. U spotřebního zboží je maximálně 450  $\mu\text{m}$ , u výrobků určených pro agresivní prostředí je úměrně větší.

#### *Pružnost*

Modul pružnosti smaltu (70 000 MPa) je přibližně třikrát menší než u oceli (210 000 MPa). Smalt má malou tažnost a nízkou mez průtažnosti.

#### *Hustota*

Hustota běžných typů smaltů je 2,4  $\text{g/cm}^3$  až 2,7  $\text{g/cm}^3$ . Hustota smaltu je ovlivněna hustotou frity a je rovněž závislá na chemickém složení smaltu.

#### *Pevnost v tahu a v tlaku*

Pevnost v tahu u smaltových povlaků je přibližně 70 MPa – 90 MPa (relativně malá), tj. asi pětkrát menší, než je pevnost v tahu u oceli.

Pevnost v tlaku smaltových povlaků je 800 MPa – 1000 MPa. Lom nastává téměř vždy od povrchu, přičemž pevnost výrazně ovlivňuje i poměr tloušťky smaltu k tloušťce podkladového materiálu.

### *Odolnost proti mechanickému nárazu*

Je to schopnost smaltového povlaku odolávat nárazům tak, aby nebyl porušen systém kov – smalt. Porušení systému kov - smalt se projevuje oprýsknutím smaltu od kovu. Zkouší se nárazem ocelového kulového vrchlíku na zkušební vzorek. Při alternativní zkoušce tzv. nastřelováním se používá přístroj podle Wegnera.

### *Tvrdost smaltu*

Tvrdost smaltu je podle Mohsovy stupnice mezi 5. a 7. stupněm. Ve srovnání s běžnou ocelí je smalt pětikrát tvrdší, z čehož plyne vysoká odolnost proti opotřebení. Tvrdost smaltu závisí na chemickém složení frity a to především na obsahu oxidu křemičitého.

Tvrdost se měří tvrdoměrem, např. podle Vickerse, a to jako zatížení, které způsobuje porušení povrchu smaltu.

### *Odolnost proti abrazi*

Smalt je nejen pětikrát tvrdší než ocel, ale má i vyšší odolnost proti abrazi. Stupeň abraze povlaku závisí na chemickém složení smaltu, na tloušťce povlaku, stupni jeho vypálení, druhu abrazivních látek a na druhu jejich působení.

Odolnost proti abrazi se zkouší pomocí zkoušky oděru smaltu dle ČSN ISO 6370. Hodnocení je vizuální.

## 2.2.4 Termické vlastnosti smaltu

### *Odolnost proti náhlým změnám teploty*

Je důležitým kvalitativním parametrem smaltů, neboť tato vlastnost velmi ovlivňuje životnost smaltových povlaků, např. u kuchyňského nádobí nebo u chemických aparatur.

### *Odolnost proti vysokým a nízkým teplotám*

Smalty běžně odolávají teplotám až do  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Běžné druhy smaltů odolávají teplotě až do  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , speciální žárovzdorné smalty až do  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### *Tepelná vodivost*

Smalt vykazuje malou tepelnou vodivost, jejíž hodnota závisí na tloušťce a složení povlaku, jeho struktuře a celistvosti.

Důležitá je jeho tepelná roztažnost, která musí být nižší než roztažnost kovu na němž je smalt nanesen, aby se vyloučila tahová napětí ve smaltovém povlaku.

### *2.2.5 Optické vlastnosti smaltu*

#### *Barevná charakteristika smaltu*

Smalty lze připravit v neomezené škále barevných odstínů přidáním barvicích oxidů při tavbě frity nebo v průběhu přípravy suspenze mletím.

#### *Zákal smaltu*

Lze ho dosáhnout přísadou kaliv. Nejobvyklejším typem zakalených smaltů jsou smalty titaničité.

#### *Lesk smaltu*

Smalty se dají připravit v provedení lesklém, polomatovém nebo matovém. Stupeň lesku závisí na jeho chemickém složení (hlavně na obsahu alkálií a oxidu boritého) a na stupni vypálení. Lesk se posuzuje vizuálně nebo se měří leskoměrem.

### *2.2.6 Elektrické vlastnosti smaltu*

Smalty mají dobré izolační schopnosti a velký měrný elektrický odpor (využití v elektrotechnice). Elektroizolační vlastnosti smaltu se vzrůstající teplotou klesají, přičemž měrný elektrický odpor je závislý na chemickém složení smaltu, hlavně na obsahu alkálií.

## **2.3 Chemické vlastnosti smaltů**

### *2.3.1 Smalty s velkou chemickou odolností*

Tyto povlaky mají velký obsah  $\text{SiO}_2$  (nad 50 %) a jsou určeny k povrchové ochraně chemických zařízení a zařízení, kde dochází k nízkoteplotní korozi. Odolávají organickým a anorganickým kyselinám až do teploty 350 °C. Též odolávají alkalickým roztokům s hodnotou pH 9 až pH 12 a do teploty 100 °C. Tloušťka vypáleného nánosu se pohybuje od 400  $\mu\text{m}$  do 1000  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.2 Smalty se střední chemickou odolností

Odolávají působení organických i anorganických kyselin, ale při nižších teplotách působení než smalty s vysokou chemickou odolností. Tloušťka smaltu se pohybuje od 100  $\mu\text{m}$  do 500  $\mu\text{m}$ . Využití mají především pro potravinářská zařízení, na varné nádobí apod.

### 2.3.3 Smalty pro běžné spotřební zboží

Povlaky odolávají jen krátkodobě méně agresivnímu prostředí, používat je lze maximálně do teploty 400  $^{\circ}\text{C}$ . Tloušťka smaltu se pohybuje v rozmezí 50  $\mu\text{m}$  – 400  $\mu\text{m}$ . Používají se pro smaltování běžných výrobků jako jsou např. ledničky, kamna, obklady interiérů apod.

### 2.3.4 Smalty žáruvzdorné

Odolávají vysokým teplotám až do 900  $^{\circ}\text{C}$ . Obsahují velké množství žáruvzdorných oxidů. Zhotovují se ve velmi tenkých vrstvách (do 200  $\mu\text{m}$ ) a při vysokých vypalovacích teplotách (900  $^{\circ}\text{C}$  – 1200  $^{\circ}\text{C}$ ). Využití mají především jako povlaky izolátorů a v prostředí spalin.

## 2.4 Korozní vlastnosti smaltů

Smalt je typickým představitelem nekovových anorganických povlaků, které vytvářejí nepropustnou celistvou vrstvu, která izoluje kov od agresivního prostředí. Základní podmínkou funkce je vyhovující přidržnost a kompaktnost vrstvy naneseného smaltu. Další podmínkou dobré ochrany před korozním prostředím je vhodná volba chemického složení smaltového povlaku a vhodná technologie předúpravy podkladového kovu. Za těchto podmínek lze pak v plné šíři využít příznivé funkční vlastnosti smaltu, zejména:

- protikorozní odolnost v prostředí organických kyselin a jejich solí, včetně vyšších tlaků a teplot.
- protikorozní odolnost v prostředí anorganických kyselin a jejich solí, včetně vyšších tlaků a teplot, avšak s výjimkou kyseliny fluorovodíkové a fluoridů a rovněž kyseliny fosforečné a fosforečnanů.

- protikorozi odolnost v prostředí vody, horké vody, páry, kondenzátů, minerálních vod.
- odolnost proti tzv. nízkoteplotní korozi kovů – jde o speciální případ koroze kondenzátu kyseliny sírové, která vzniká při ochlazování spalin pod teplotou rosného bodu [1]. Toho se využívá k ochraně energetických zařízení.
- protikorozi odolnost v prostředí horkých par včetně plynných halogenů.
- značnou odolnost proti nízkým teplotám až do  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- značnou odolnost proti vysokým teplotám  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- dlouhodobě neměnné optické vlastnosti.
- odolnost proti teplotnímu šoku až do  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- zdravotní a hygienickou nezávadnost.
- vysokou odolnost proti abrazi.
- velkou pevnost v tlaku

Korozi napadení sklovitých smaltových povlaků na rozdíl od kovu je důsledkem výhradně chemických procesů a dochází k jejich rozpouštění nebo vyluhování. Na kyselinovzdornost smaltu mají vliv oxidy:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{LiO}_2$ . Naproti tomu oxidy  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$  kyselinovzdornost značně snižují.

Odolnost smaltových povlaků proti působení vody je závislá na rychlosti reakce, při níž dochází k výměně iontu alkalických kovů  $\text{Me}^{2+}$  a  $\text{H}^+$  [4].

## 2.5 Tepelné vlastnosti smaltů

Tepelná vodivost sklovitých smaltů při teplotě  $313\text{ K}$  je v rozmezí  $(0,093 - 0,114)\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a závisí značně na množství pórů v povlaku.

Střední měrné teplo skel  $c_p$  v rozmezí teplot  $293\text{ K}$  až  $1573\text{ K}$  dosahuje hodnot  $(0,8 - 1,3)\cdot 10^{-3}\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a to v závislosti na jejich složení.

Rozhodujícím faktorem je pro smaltový povlak jeho tepelná roztažnost. Obecně platí, že musí být menší než tepelná roztažnost podkladového kovu, aby nedocházelo v systému kov – sklovitý smaltový povlak k nežádoucímu tahovému napětí. Pro izotropní tělesa (amorfní sklo) platí vztah:

$$\beta = 3 \cdot \alpha \quad (2.1)$$

Co se týče tepelné odolnosti, běžné smalty snášejí dlouhodobě teploty v rozmezí 400 °C až 500 °C a speciální smalty odolávají teplo tām do 1000 °C. Používají se k ochraně ocelí tř. 11 do teploty 700 °C nebo speciálních legovaných ocelí do teploty 1000 °C. Pro tyto vlastnosti našli sklovité smaltové povlaky uplatnění zejména ve strojírenském, energetickém, chemickém, farmaceutickém průmyslu, ale také v kosmických a leteckých technologiích.

### 3 VÝROBA SKLOVITÉHO SMALTOVÉHO POVLAKU

Spojení sklovitého smaltového povlaku s kovovým podkladovým materiálem nastává v průběhu tepelného zpracování sklovité smaltéřské břečky nebo sklovitého smaltového prášku naneseného na kovový podkladový materiál při teplotách 800 °C – 900 °C. Vlivem fyzikáln ě chemických reakcí, které jsou řízeny teplem dochází k vytvoření složeného sklokeramického komplexu, který je tvořen vrstvou podkladového kovového materiálu, adhezní mezivrstvy a vrstvy sklovitého smaltu. Tento komplex má nové fyzikální vlastnosti dosažitelné pouze spojením obou složek. Z tohoto hlediska je možné integrovaný systém kov – sklovitý smaltový povlak zařadit mezi kompozity spojující plastické vlastnosti kovu s antikorozními vlastnostmi skel [5].

Smalt je tedy kompozitní materiál, přičemž matrici tvoří sklovitá fáze, která obsahuje plynou fázi uzavřenou v pórech a v některých případech také krystalickou fázi.

#### 3.1 Suroviny pro výrobu smaltů

Základní složkou sklovitého smaltového povlaku je *smaltéřská frit*, jsou to granule nebo šupinky vzniklé prudkým ochlazením nejčastěji do vody, skloviny speciálního chemického složení. Vyrábí se tavením směsi surovin (křemene) technologickým postupem podobným tavení skla. Chemickým složením frity se ovlivňuje většina vlastností smaltového povlaku.



Další složky jsou stanoveny podle technologie smaltování:

- *smaltování za sucha* – smaltéřská frit se nanáší pudrováním, nebo v elektrickém poli vysokého napětí na suchý kovový podkladový materiál.
- *smaltování za mokra* – smaltéřská frit rozemleta spolu s jílem, vodou a dalšími pevnými přísadami se nanáší na kovový podkladový materiál.

## KŘEMEN

Křemen je základní složkou pro výrobu sklovitých frit i součástí smaltéřských suspenzí. Upravuje se mletím a dodává ve formě sklářských písků. Pro tavbu je optimální velikost zrna 0,1 mm až 0,2 mm.

Hlavní vlastnosti křemene:

hustota:	2,65 g.cm <sup>-3</sup>
tvrdost:	7 (podle Mohsovy stupnice)
bod tání:	1710 °C
index lomu:	1,544

## SKLO

Skla jsou amorfní, pevné, zpravidla anorganické látky s nepravidelnou mřížkou, která jsou tvořena tetraedry SiO<sub>4</sub>. Vazby Si – O jsou iontově kovalentní o vysoké pevnosti. Tyto stavební skupiny mají silnou vzájemnou vazbu a periodické uspořádání na krátkou vzdálenost podobně jako krystaly, avšak nepravidelné prostorové uspořádání na velkou vzdálenost [5].

Systém sklovitého smaltu je tvořen mimo SiO<sub>2</sub> řadou dalších prvků. Tyto prvky lze rozdělit na:

- *mřížkotvorné* (sítotvořiče) – jejich oxidy jsou schopny vytvářet skla (SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ...).
- *přechodové* (intermediální) – samy sklo nevytváří, ale jsou schopny zastupovat mřížkotvorné prvky ve strukturní mřížce a zpevňovat ji (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ...).
- *modifikátory* – pozměňují vlastnosti smaltu (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, ...).

### JÍL

Jíl je jednou ze složek smaltéřské břečky. Jedná se o plastickou zeminu, která se používá při technologii nanášení za mokra. Je to přísada suspenzační tzn. udržuje rozemletou fritu v suspenzím stavu, tak aby nedocházelo k sedimentaci. Dále zajišťuje přijatelnou pevnost vysušené suspenze (biskvitu).

Vlastnosti jílu ovlivňuje místo nálezu, což znamená, že různá naleziště dávají výslednému sklovitému smaltovému povlaku různou kvalitu.

### KERAMIKA

Keramika je pevná anorganická nekovová polykrystalická látka, která se připravuje slinováním práškových surovin za vysokých teplot. Tyto suroviny představují velmi širokou oblast minerálů, které se liší chemickým složením, strukturou i vlastnostmi.

K nejdůležitějším představitelům patří: keramika silikátová (kam patří porcelán, kamenina, šamot, hořečnaté materiály a další), keramika oxidová (slinutý korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), neoxidová keramika (karbidy, nitridy, boridy).

Vlastnosti těchto látek jsou do značné míry dány určitými přírodními surovinami z konkrétního naleziště.

### VODA

Voda se používá pro technologii smaltování za mokra. V průběhu mletí smaltéřské frity s vodou a jílem dochází k fyzikálně chemickým reakcím, které pokračují při skladování, až po nanesení a vysušení smaltéřské frity.

Obsah vody ve smaltéřské fritě ovlivňuje výslednou kvalitu sklovitého smaltového povlaku.

### MLÝNSKÉ PŘÍSADY

Používají se pro úpravu optických, mechanických a tepelných vlastností smaltu. Přidávají se do smaltéřské břečky v průběhu mletí a jedná se zejména o tyto přísady:

- *žáruvzdorné* (mletý křemen).
- *kalící* – ovlivňují optické vlastnosti smaltu ( $\text{TiO}_2$ ).
- *barvící* – zajišťují požadovaný barevný odstín.
- *stavěcí* – upravují reologické vlastnosti břečky.

## 3.2 Druhy smaltových povlaků

Chemickým složením frity se ovlivňuje většina vlastností smaltového povlaku. Podle tohoto složení a podle druhu kovu, pro který je povlak určen, se smalty dělí na:

- *smalty na ocelový plech.*
- *smalty na šedou litinu.*
- *smalty na neželezné kovy (hliník, měď, mosazi aj.).*

### 3.2.1 Smalty na ocelový plech

Běžnou technologií je nanášení dvouvrstvého systému, tj. základního smaltu, který se nanáší přímo na kov a krycího (funkčního) smaltu.

Velmi efektivní je jednvrstvé smaltování, kde je funkční smalt přizpůsoben pro přímé natavení na kov. Je tak zvýšena hospodárnost celého procesu, zejména pak snížení spotřeby materiálu a energie.

Ocel se smaltuje:

- *konvenčním způsobem – za mokra.*
- *nanášením prášku frity v elektrickém poli vysokého napětí.*
- *elektroforeticky.*

### **Základní smalty**

Specifickým znakem základních smaltů připravovaných na bázi přídržných oxidů CoO a NiO je vytvoření přídržné mezivrstvy mezi kovem a funkčním povlakem [1].

Teplota vypalování základního smaltu je obvykle vyšší než vypalovací teplota krycího smaltu a bývá max. do 900 °C.

Tloušťka nánosu základního smaltu při technologii konvenčního smaltování má být co nejmenší (po vypálení 80 µm až 120 µm, u chemických aparátů až 300 µm).

### **Krycí smalty**

Krycí smalt je vlastním funkčním povlakem. Připravuje se tak, aby vyhovoval vlastnostem chemický, termický, mechanický, optický apod. Podle typu použité frity rozdělujeme krycí smalty na:

- *smalty zakalené* – zakal je důsledkem chemického procesu při natavování.
- *smalty polotransparentní* – v průběhu tavy dochází k částečnému zakalení, avšak k dosažení požadovaných optických vlastností je zapotřebí použít barvicí oxidy.
- *smalty transparentní* – připravují se z transparentních frit a optické vlastnosti se upravují přísadou barvicích oxidů nebo kaliv v průběhu mletí suspenze.

### **Smalty jednovrstvé (přímé)**

Smalty jednovrstvé jsou speciálním typem smaltů základních nebo krycích, u nichž je složení frity upraveno tak, aby při nanášení přímo na ocelový plech byla zajištěna dobrá přídržnost ke kovu a požadované funkční vlastnosti (kompaktnost, chemická odolnost, mechanické a termické vlastnosti).

#### *3.2.2 Smalty na šedou litinu*

Při smaltování litiny se využívá schopnosti sklovitého smaltového povlaku zalévat nerovnosti povrchu vzniklé mechanickým otryskáním. Vzhledem k dostatečné adhezi nejsou ve smaltech použity přídržné oxidy. Tloušťka těchto povlaků bývá ve srovnání se smalty na ocel větší. Smalty se podobně jako smalty pro ocel dělí na:

- *smalt základní* – vypalovací interval je 700 °C až 900 °C.
- *smalt krycí* – vypalovací teplota 700 °C až 850 °C.

Litina se smaltuje:

- *konvenčním způsobem* – za mokra.
- *pudrováním* – kdy se na litinu vyhřátou na smaltovací teplotu nanáší fritu ve formě pudru.

Speciálním typem smaltů pro litinu je tzv. majolika, která se vyznačuje proměnlivou sytostí barevného odstínu na světlém podkladu.

### 3.2.3 Smalty na neželezné kovy

Z neželezných kovů se nejčastěji smaltuje hliník a jeho slitiny, ale také měď, mosaz a bronz. Vzhledem k velkému koeficientu teplotní roztažnosti těchto kovů je nutné volit chemické složení smaltu tak, aby povlak měl větší koeficient roztažnosti a nižší teplotu tání.

## 4 PODKLADOVÝ KOV PRO SMALTOVÁNÍ

### 4.1 Ocelový plech pro smaltování

Nejběžnějším podkladovým materiálem pro smaltování je ocel tř. 11 a to nejčastěji ve formě:

- *tenké plechy* o tloušťce do 2 mm, které jsou dodávány podle normy ČSN 42 0127 *Plechý ocelové tenké hlubokotažné válcované za studena*.
- *tlusté plechy* o tloušťce přes 3 mm (až 25 mm), které jsou dodávány podle normy ČSN 42 0209 *Plechý tlusté válcované za tepla*.

Podle normy ČSN 42 0127 se dodávají tenké plechy z neuklidněné i uklidněné oceli. Nejvhodnější pro smaltování je ocel neuklidněná tř. 11. Ocel vhodná ke smaltování musí splňovat tyto podmínky:

- a) ocel musí být nízkouhlíková a musí obsahovat minimum příměsných prvků jako je Si, S, P, Al, Mn;
- b) musí být dostatečně odolná proti deformaci za tepla;
- c) nesmí mít sklon k tvorbě vodíkových vad ve smaltu (tzv. rybí šupina);
- d) musí být dobře mořitelná;
- e) musí být dobře svařitelná;
- f) musí vykazovat homogenní strukturu;
- g) povrch plechu musí být hladký, bez okují, šupin, trhlin, rýh, přeložek apod.

Těmto podmínkám v podstatě vyhovují z tenkých plechů oceli 11 300 a 11 320 a z tlustých plechů neuklidněná ocel 11 343, 11 364 popř. 12 010 a polouklidněná 11 345 [1].

#### *4.1.1 Metalografická struktura ocelí pro smaltování*

Mikrostrukturu těchto nízkouhlíkových hlubokotažných podeutektoidních ocelí tvoří ferit a cementit. Z hlediska dobré smaltovatelnosti je nejvhodnější homogenní feritická struktura s rovnoměrně vyloučeným globulárním cementitem v základní feritické matici bez podpovrchových hnízd perlitu. Optimální je polyedrický rovnoosý tvar feritického zrna mírně protažený ve směru válcování [5].

#### *4.1.2 Vliv jednotlivých prvků na smaltovatelnost ocelí*

##### **UHLÍK**

Obsah uhlíku by neměl překročit hodnotu 0,1 %. Má nepříznivé vlastnosti na kvalitu smaltování spočívá v reakci uhlíku s kyslíkem při natavování smaltu. Vznikající plyny jsou zdrojem necelistvosti povlaku (póry, krátery atd.), což podstatně snižuje funkční vlastnosti.

Vyšší obsah uhlíku snižuje teplotu přeměny železa  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ , tím se zvyšuje nejen rozpustnost vodíku v železe, ale dochází i k výrazným objemovým změnám během vypalování a ochlazování smaltovaného plechu.

##### **MANGAN**

Nad 0,2 % zhoršuje mořitelnost ocelového materiálu a snižuje rychlost oxidace při vysokých teplotách.

##### **KŘEMÍK**

Při větším obsahu křemík zvyšuje křehkost feritické struktury oceli, zhoršuje její mořitelnost a přídržnost smaltu.

##### **SÍRA**

Nesmí překročit hodnotu 0,03 % až 0,04 %, protože zhoršuje celistvost smaltových povlaků.

##### **FOSFOR**

Fosfor působí negativně na mořitelnost oceli do obsahu 0,05 %.

### **MĚĎ**

Měď zhoršuje mořitelnost a přídržnost smaltu. Vlivem menší rozpustnosti vodíku ve směsných krystalech železa a mědi při pokojové teplotě se zvyšuje náchylnost na tvorbu rybích šupin.

### **HLINÍK**

Zvyšuje odolnost proti stárnutí, zjemňuje zrna, zlepšuje tvárnost a tažnost oceli. Přípustný obsah hliníku se udává 0,003 % až 0,01 %.

### **TITAN**

Váže uhlík ve formě TiC, ocel není citlivá při teplotách vypalování. Rozpouští vodík v oceli a snižuje náchylnost na tvorbu rybích šupin.

### **CHROM**

Pasivuje ocel. Nad 0,5 % činí při smaltování potíže.

## **4.2 Litina**

Používá se převážně šedá litina s převážně perlitickou strukturou, která se v průběhu tepelného zpracování mění na strukturu feritickou s rovnoměrně rozděleným lamelárním grafitem. Pokud tomu tak není dochází k intenzivní oxidaci, která má nepříznivý vliv na kvalitu a přídržnost sklovitého smaltového povlaku.

## **4.3 Hliník a jeho slitiny**

Smaltování hliníku je perspektivní metoda, která se používá zejména ke smaltování architektonických komponentu.

Pro smaltování je vhodný hliník o čistotě min. 99,5 %. Předúprava hliníkových plechu se provádí chemicky a to v roztoku hydroxidů alkalických kovů odmašťováním a mořením nebo fosfátováním. Obdobným způsobem se smaltují plechy se slitin hliníku a manganu.

Natavovací teplota smaltu je s ohledem na nízký bod tání hliníku a jeho slitin v rozmezí 500 °C až 660 °C.

## 5 POVRCHOVÁ PŘEDÚPRAVA KOVŮ

Vytváření smaltových povlaků na kovových podkladech je složitý fyzikálně chemický děj. Míra podílu této operace na úspěšné realizaci protikoroze ochrany je v tomto případě vyšší než u jiných metod. Účelem povrchové předúpravy je odstranění nečistot (tuků, olejů, minerálních látek apod.) a úprava povrchu kovu, která je důležitá pro vznik systému kov – sklovitý smaltový povlak.

Povrchová předúprava se dělí na *chemickou* a *mechanickou*. Další způsoby, např. tepelně mechanická a tepelně chemická, se již používají méně.

### 5.1 Chemická povrchová předúprava

Chemická předúprava je charakterizována čtyřmi základními operacemi:

*odmašťováním*

*mořením*

*niklováním*

*neutralizací s pasivací*

Tyto operace jsou používány za různých podmínek teplotních, koncentračních, kvality účinných lázní, jejich pohybu vzhledem k výrobku apod.

#### 5.1.1 Odmašťování

Operace odmašťování je z celého procesu chemické předúpravy nejdůležitější. Touto operací se povrch výrobku zbavuje mastnot, olejových a jiných nečistot.

Nejčastěji se užívají alkalické 5 % až 10 % vodné roztoky speciálních odmašťovacích přípravků. Koncentrace, teplota a pohyb lázně vůči výrobku, je závislá na stupni znečištění výrobku mastnotou.

Moderní odmašťovací linky pracují kontinuálně a teplota odmašťovací lázně se snížila z dřívějších 80 °C až 90 °C na dnešních 20 °C až 30 °C, což má za následek zvýšení produktivity práce a snížení energetických nákladů.

#### 5.1.2 Moření

Při moření se z povrchu oceli odstraňují nečistoty jako jsou okuje, rez, ale také dochází k vytvoření vhodného reliéfu pro zvýšení přídržnosti smaltu. Těchto



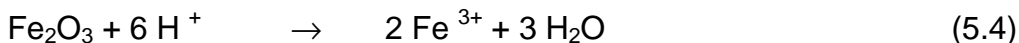
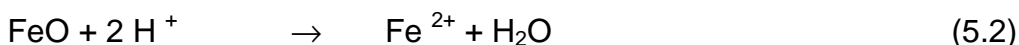
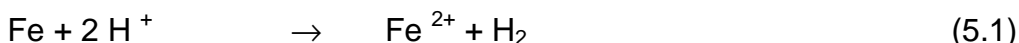
účinků se dosahuje působením mořicího média různého chemického složení, koncentrace a při různé teplotě. V praxi se jako mořící prostředky používají kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, síran železitý, citrónová kyselina, kyselina dusičná a kyselina fosforečná.

V návaznosti na nové technologie moření a s ohledem na ekologičnost celého procesu se spíše uplatňují prostředky jako je kyselina fosforečná a dusičná, protože snižují produkci škodlivých exhalátů a odpadních látek.

Povrch kovu je nejčastěji tvořen rzi a okujemi, které musí být odstraněny v procesu moření

- *Wüstitová vrstva* ( $\text{FeO}$ ) – je nejbližší kovu a tvoří asi 80 % tloušťky okujů.
- *magnetit* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) – jeho tloušťka se rovná asi 18 % tloušťky okujů.
- *hematit* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – tvoří asi 2 % tloušťky okujů.

Při moření v kyselinách probíhají tyto reakce:



Z uvedených složek okujů se nejrychleji rozpouští Wüstitová vrstva. Magnetit se rozpouští pomaleji a hematit nejpomaleji.

Při moření proniká kyselina póry a trhlinami vrstvy oxidů. Dochází k rozpouštění Wüstitovy vrstvy a poruší se spojení s povrchem kovu. Současně podle rovnice (5.1) dochází k rozpouštění železa a k vývinu plynného vodíku, který pomáhá v odtrhávání nesnadno rozpustné vrstvy vyšších oxidů.

Tento mechanismus reakcí při rozpouštění rzi, okujů i podkladového materiálu probíhá u všech uvedených mořicích prostředků.

### 5.1.3 Neutralizace

Hlavní funkcí této operace je neutralizovat zbytky mořicích kyselin a zastavit další průběh reakcí z předcházející operace. Pro tento účel se používají zředěné

roztoky solí alkalických kovů, přičemž koncentrace vyjádřená účinnou složkou  $\text{Na}_2\text{O}$  je v rozmezí od 0,2 % do 0,3 %. Teplota lázně se pohybuje od 80 °C do 90 °C a technologický čas působení neutralizačního roztoku je 3 min až 5 min.

Zvláštní pozornost musíme věnovat zbytkům po neutralizaci, které při sušení krystalizují na povrchu a mohou mít nepříznivý vliv na kvalitu a přídržnost smaltu. Proto musíme kovový povrch po těchto operacích důkladně oplachovat v teplé a studené vodě.

### 5.1.4 Niklování

Operace niklování byla zařazena do tohoto procesu v souvislosti s vývojem a zavedením tzv. přímého bílého smaltu. V tomto případě vzniká vrstva niklu, která přebírá funkci zprostředkovatele přídržnosti mezi kovem a smaltem. Operace se zařazuje po moření před neutralizací. Její funkce spočívá v tom, že se na povrchu mořeného kovu vytváří ze zředěných roztoků síranu nikelnatého v prostředí kyseliny sírové a dalších přísad povlak niklu. Množství vyloučeného niklu se pohybuje od  $0,7 \text{ g.m}^{-2}$  do  $1,2 \text{ g.m}^{-2}$ .

## 5.2 Mechanická povrchová předúprava

Mechanická předúprava má stejnou funkci jako předúprava chemická, tj. povrch se zbavuje okují, rzi, mastných nečistot a u litinových výrobků i zbytků formovacích hmot. Povrch se čistí abrazivními materiály, které zdrsňují povrch a tak vytvářejí vhodné podmínky pro ukotvení smaltu. Volba abrazivního materiálu z hlediska tvrdosti a tvaru částic je závislá na stupni znečištění povrchu kovu. Těmto částicím je udělena kinetická energie metacím kolem nebo médii a dopadající ostré části odstraňují z povrchu výrobku nečistoty. Zároveň dochází ke zpevňování povrchu a k zvýšení odolnosti povrchu vůči korozi.

Nejběžnějším způsobem je otryskávání *mechanické* nebo *pneumatické*. Jako otryskávací prostředek pro smaltování se používá ocelový granulát, ocelová drť, litinová drť, sekáný drát, syntetický korund. Otryskávání se může provádět ručně, nebo na kolových otryskávacích zařízeních.

## 6 TECHNOLOGIE SMALTOVÁNÍ

Technologie smaltování je výrobní proces, kterým se zhotovuje smaltový povlak na podkladový kov [1]. Výsledkem tohoto procesu jsou značné rozdíly mezi vlastnostmi kovu a sklovitého povlaku.

V technické praxi je smaltování složeno z jednotlivých operací jako nanášení, sušení, vypalování, jejichž výsledkem je pevné spojení dvou fází při vyhovující kvalitě smaltového povlaku.

### 6.1 Příprava smaltéřské suspenze

Z fyzikálního hlediska je smaltéřská suspenze (břečka) heterogenní mnohosožkový systém tuhých částic dispergovaných ve vodě [1]. Při její přípravě se používá mnoho surovin, které ovlivňují vlastnosti a kvalitu výsledného sklovitého smaltového povlaku. Schopnost smaltéřské suspenze vytvořit rovnoměrnou vrstvu je určena jejími reologickými vlastnostmi.

Hlavní surovinovou složkou pro přípravu suspenze jsou smaltéřské frity. Mletý křemen, barvítka, kaliva a jiné přísady. Poměr hmotnostních podílů všech uvedených surovin je formulován v tzv. mlýnském předpisu, který zpravidla obsahuje i podmínky mletí a způsob kontroly.

Suspenze (břečky) se obvykle melou v objektech, které jsou mimo výrobní prostory smaltovny. Je to dáno tím, že při mletí vzniká velká hlučnost ze zařízení pro mletí. K mletí se používají kulové mlýny různé velikosti; jejich kapacita je obvykle v rozmezí od 400 l do 4000 l. Velikost mlýnů se volí s ohledem na stání smaltů (zrání) tzn. že se suspenze musí zpracovat teprve po 24 hodinách co byla připravena. Důvodem jsou příznivé fyzikálně chemické procesy, které vznikají v procesu zrání. Mlecí bubny jsou vyloženy keramickým materiálem, ale v poslední době se vykládají pryží, která snižuje hlučnost. Mlecí elementy mají stejné složení jako je vyzdívka mlýnu.

Dominujícím faktorem ovlivňující průběh mletí jsou otáčky bubnu, rozměr a hmotnost bubnu a mlecích elementů. [1]

## 6.2 Výroba práškových smaltů

Výroba práškových smaltů se od výroby suspenzí liší především tím, že mletí probíhá za sucha. Výchozí surovinou jsou smaltéřské frity. Zařízení pro mletí je obdobné jako pro mletí suspenzí, ale postupně se přechází na mlýny vibrační. Rozměry částic jsou pod 0,1 mm s podílem frakce pod 0,04 mm více než 50 %. Při výrobě jsou kladeny nároky na čistotu vstupních surovin i pracovního prostředí.

S příchodem nových technologií zejména nanášení v elektrostatickém poli vysokého napětí je mletí frit rozšířeno o operaci hydrofobizace (obalování mletého prášku dielektrikem). Jako dielektrikum se nejčastěji užívají různé organické sloučeniny křemíku. Takto vzniklý film hydrofobního dielektrika zvyšuje schopnost prášku vytvářet aerosol, čímž se podstatně zvyšuje prašnost při manipulaci. [1]

## 6.3 Nanášení smaltu

Vrstva smaltu se na povrch podkladového kovu nanáší různými technologickými metodami, které se od sebe liší způsobem přípravy smaltovacích materiálů před nanášením, fyzikálními principem mechanismu vytváření vrstvy smaltu a dalšími charakteristickými znaky.

Při volbě optimálních metod je třeba uvážit kritéria, která rozhodují o celkové efektivnosti použité metody. Jde zejména o tato kritéria:

1. Tvar výrobku.
2. Funkční vlastnosti aplikovaného smaltu.
3. Sériovost výrobku.
4. Technická úroveň technologie smaltování.

Metody nanášení smaltu se rozděluje obecně do dvou základních skupin, a to na:

*nanášení smaltů za mokra*

*nanášení smaltů za sucha*

### 6.3.1 Nanášení smaltů za mokra

Jde o nanášení smaltéřské suspenze (břečky), která není z chemického hlediska totožná se smaltovým povlakem. Nanesená suspenze se suší, čímž vzniká vrstva biskvitu, která po vypálení vytváří vrstvu smaltu.

Jednotlivé metody nanášení smaltu dělíme podle mechanismu vytváření vrstvy na:

*stékací metody*

*stříkací metody*

*elektroforetickou metodu*

#### **Stékací metody nanášení**

Jde o nejstarší způsob nanášení smaltu. Jejich hlavní předností je minimální spotřeba smaltovacích materiálů. Podrobněji se dělí na

1. *máčení* – smalt se na výrobek nanáší ponořováním do příslušně upravené suspenze. Po vynoření je výrobek pokryt rovnoměrnou vrstvou. Část suspenze, která se nezúčastní vytváření vrstvy, je tokem odváděna ve směru působení gravitačních sil. Je důležité, aby přebytečná suspenze odtékala rovnoměrně z celé plochy výrobku. Tato metoda se používá především pro výrobky menších rozměrů, převážně na aplikaci základního smaltu.
2. *polévání* – tato metoda se používá tam, kde nanášení máčením nevyhovuje z důvodů tvarové složitosti výrobků. Nanášení se provádí na polévacích automatech. Většinou tyto stroje nanášejí dva smalty odlišné barvy, jeden na vnější a druhý na vnitřní straně výrobků, přičemž každý smalt se nanáší odlišným způsobem. Metoda je náročnější z hlediska manipulace s výrobkem i se suspenzí.
3. *vakuové nanášení* – používá se pro nanášení smaltové vrstvy na vnitřní strany uzavřených dutých nádob (např. nádrže na ohřev vody).

#### **Stříkací metody nanášení**

Stříkací metody nanášení jsou založeny na principu rozprašování suspenze tlakovým vzduchem v rozprašovací části tlakové pistole. Vytvářený kužel kapek

suspenze se pistolí nasměřuje k povrchu, na kterém se vytvoří povlak. Kvalita operace je proto závislá na kvalifikaci pracovníka. Další nevýhodou je vysoká spotřeba smaltů. Smalt, který se nezachytí na výrobku lze jen zčásti použít.

Stříkání se provádí v podtlakových kabinách, které chrání pracovníka před vdechováním rozptýlených tuhých částic suspenze.

Výhodou tohoto smaltování je jeho univerzálnost a nenáročnost na reologické vlastnosti nanášecích suspenzí. Proto je to velmi používaná metoda, která je plně automatizována.

Způsoby nanášení se dělí podle složitosti výrobku a velikosti výroby na:

1. *ruční nanášení stříkáním* – nanášená suspenze je v tlakové nádrži, z které je přímo dopravována do nanášecí pistole. Zásobní nádrž je vybavena míchadlem, které udržuje suspenzi v homogenním stavu. [1] Používá se při malých sériích, u nichž se požaduje rychlá změna druhu a barvy nanášeného smaltu.
2. *automatické stříkání* – u této metody jde o výrobky tvarově členité, velkorozměrové a vyráběné ve velkých sériích. Spotřeba smaltovacích materiálů je však relativně velká
3. *elektrostatické stříkání* – nanášecí pistole jsou unášeny ramenem manipulátoru a pohybují se vertikálně. Součástí nanášecí pistole je ionizační elektroda spojená se zdrojem vysokého napětí, která částicím suspenze uděluje záporný náboj. Takto nabitě kapky suspenze se pohybovým impulsem stlačeného vzduchu dostávají do oblasti působení siločar elektrostatického pole a postupují směrem k výrobku. [1] Metoda je velmi náročná na dodržování provozních parametrů.

### **Elektroforetické nanášení**

Mechanismus vytváření vrstvy vychází z Coehnova zákona, podle kterého částice s menší hodnotou relativní permitivity než relativní permitivita vody se ve stejnosměrném elektrickém poli nabíjejí záporně [1]. Prakticky to znamená, že výrobek umístěný v lázni jako anoda se pokrývá vrstvou smaltu, která se

zpevňuje. Mechanismus umožňuje dosahovat mimořádně kvalitního povlaku z hlediska rovnoměrnosti vrstvy a dokonalosti pokrytí výrobku.

### 6.3.2 Nanášení smaltů za sucha

Nanášecí metody, při nichž se vytváří vrstva smaltového povlaku suchým způsobem, se rozděluje z hlediska charakteristiky děje vytváření vrstvy, na metody *nanášení za tepla a za studena*. V prvním případě se jedná o tzv. *pudrování posypem a pudrování fluidací*, kdy se výrobky předehřívají na teplotu do 900 °C a prášek se na kov nataví. Druhá metoda je tzv. nanášení v elektrickém poli.

1. *Nanášení sypáním* - jde o nejrozšířenější konvenční metodu nanášení smaltů za sucha. Na předehřátý výrobek, uložený obvykle v komorové peci na polohovacím zařízení, se vibračním sítem sype prášek na jeho horizontální plochy.
2. *Nanášení fluidací* - používá se ke smaltování malých litinových výrobků. Mechanicky předupravené výrobky se smaltují základním smaltem mokřým procesem a po jeho vypálení se předehřátý výrobek ponoří do fluidního lože práškového smaltu.
3. *Nanášení práškových smaltů v elektrickém poli* - částice prášku rozprašované podávací pistolí se nabíjejí v prostoru korónového výboje podávací elektrody (nebo elektrokineticky) a po získání náboje se pohybují ve směru siločar elektrického pole mezi podávací elektrodou a přijímací elektrodou, kterou tvoří výrobek [1].

## 6.4 Sušení smaltu

Účelem sušení je odstranit z nanesené vrstvy smaltu vodu, která by při vypalování způsobila narušení vrstvi a nepříznivě by ovlivnila pecní atmosféru. Množství vody, která se sušením odstraní je závislá na vlastnostech nanášené suspenze. Obecně činný podíl vody minimálně 30 % z celkové hmotnosti suspenze.

Rychlost vysušování je závislá na struktuře sušené vrstvy a neměla by být příliš vysoká aby nedocházelo k trhlinám vlivem tlaku vodní páry.

Sušení je obvykle realizováno dvěma způsoby:

1. *sušení na volném vzduchu* – doba sušení 6 hodin až 8 hodin.
2. *sušení v sušárnách*
  - a) konvenční – teplota vzduchu 60 °C až 130 °C, doba sušení 15 minut až 20 minut.
  - b) radiační – přenos tepla je zabezpečen infračerveným zářením, doba sušení 3 minuty až 5 minut.

Z hlediska konstrukce jsou sušárny řešeny jako komorové, tunelové s přímou dráhou, tunelové vratné a vertikální. Důležité je aby operace sušení bezpodmínečně navazovala na operaci aplikace smaltové suspenze na podkladový materiál. [1]

## 6.5 Vypalování smaltu

Vypalování je závěrečná operace výroby smaltu, která vede k vytvoření požadovaného sklovitého povlaku na kovovém podkladu. Z fyzikálně chemického hlediska je vypalování složitý proces. Mimo interakce složek nanesené vrstvy smaltu (disociace elektronů, uvolnění mechanicky, chemicky a mřížkově vázané vody, natavování tuhých částic) probíhají též procesy na fázovém rozhraní systému kov – smalt. Při vypalování základních smaltu je hlavní požadavek kladen na vytvoření fázového rozhraní kov – smaltový povlak. Zatím co při vypalování krycího smaltu má vést k vytvoření smaltového povlaku požadovaných funkčních a estetických vlastností. Tyto děje probíhají při teplotách od 740 °C do 900 °C. Konstrukce výrobku musí respektovat technické i technologické podmínky vypalování, a to zejména z hlediska možné deformace. [1]

Vypalování probíhá ve vypalovacích pecích. Pro výrobní praxi je pecí k dispozici široký sortiment ( vsázkové, kontinuální) , které se dále dělí podle způsobu ohřevu a druhu energie na plynové, olejové a elektrické.

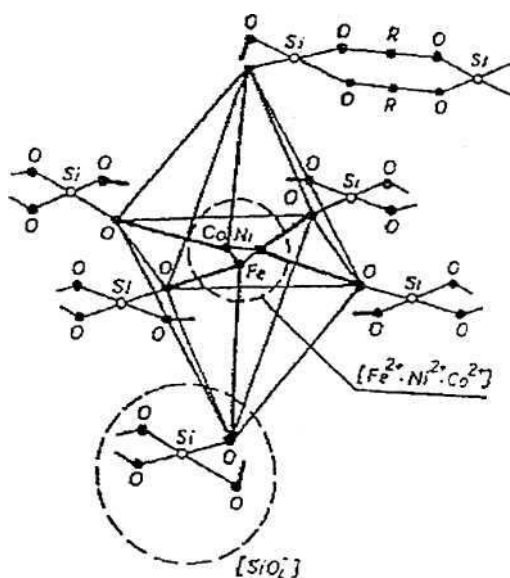


## **6.6 Obecný technologický postup tvorby smaltového povlaku**

1. odmaštění kovového podkladu
2. oplach teplou vodou
3. oplach studenou vodou
4. odmaštění
5. oplach teplou vodou
6. oplach studenou vodou
7. moření (popřípadě otryskávání)
8. oplach teplou vodou
9. oplach studenou vodou
10. niklování (může být vypuštěno)
11. oplach studenou vodou
12. pasivace (neutralizace)
13. oplach studenou vodou
14. sušení
15. nános smaltové břečky (prášku)
16. sušení (u prášku sušení odpadá)
17. vypalování
18. chlazení

## 7 FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÉ PROCESY UMOŽŇUJÍCÍ SPOJENÍ MEZI KOVEM A SKLOVITÝM SMALTOVÝM POVLAKEM

Na fázovém rozhraní systému: kov - sklovitý smaltový povlak (obr. 2) se vytváří sklokeramický komplex klasterového typu. (obr. 1) [5]



**obr. 1** Model sklometalického klasterového komplexu v oktaedrické symetrii.

Trigonální uspořádání centrálního iontu [5]

Vrstva roztaveného smaltu, která obsahuje  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , vytváří ligandové vazby, které koordinují s přechodovými kovy  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Fe$ ,  $Mo$ ,  $Cu$ ,  $Mn$  a vznikají sklometalické klasterové komplexy s koordinační vazbou ligandového typu. Adheze nastává proto, že za vzniklých určitých podmínek způsobí pole ligandu rozštěpení orbitální energetické hladiny iontů přídržných kovů ( $Co$ ,  $Ni$ ,  $Fe$ ), které se nacházejí ve sklovité fázi. Rozštěpené orbitály se pak lineárně kombinují s elektronovými orbitály iontu ze složek sklovité fáze, což vyústí do vzniku molekulárních orbitálů polynukleárního klasterového komplexu. [5]

Střed klasteru tvoří několik iontů přechodových kovů, mezi kterými jsou vytvořeny delokalizované vazby kov - kov, atomy kovu mohou být uspořádány trigonálně,

tetraedricky, oktaedricky nebo ve složitějších strukturách (obr. 1.) [5] V průběhu tepelného zpracování sklovitého smaltu se zvyšuje aktivita iontů podkladového kovu a rovněž centrálních iontů skelné fáze, čímž se urychluje transfer elektronů a vytváří podmínky pro koordinaci ligandů a vznik klusterových komplexů. Dochází k rozpuštění oxidů základního kovu ve sklovité fázi, která se dostává do styku s nascentním kovem  $\text{Fe}^{2+}$  a spolu s tranzitním kovem  $\text{M}^+$  se vytváří slitina  $\text{M}+\text{Fe}^{2+}$ , čímž vzniká střed polynukleární komplexní skupiny. Tvoří se tak podklad pro tvorbu kovového klusterového komplexu. [5]

Nositelům adheze jsou kovy přechodové skupiny jako je Fe, Co, Ni, Mo, Mn a některé kovy skupiny B jako Sb, Sn a jejich kombinace. Vzniku adheze se spoluúčastní také  $\text{Fe}_3\text{C}$  a kyslík za vzniku  $\text{Fe}^{2+}$  a oxidu uhelnatého CO. Ionty CO nacházející se v systému pod vlivem pole ligandů aktivují kovový kluster a urychlují jeho spojení s podkladovým kovem. [5]

Vytvoření dokonalého spojení mezi sklovitým smaltovým povlakem a základním kovem je hlavním požadavkem, který má zaručit jeho použitelnost jako dokonalé povrchové úpravy. Přesto, že byla vypracována řada teorií vysvětlujících vznik spojení mezi kovem a smaltem, neexistuje dosud na tento problém jednotný názor.

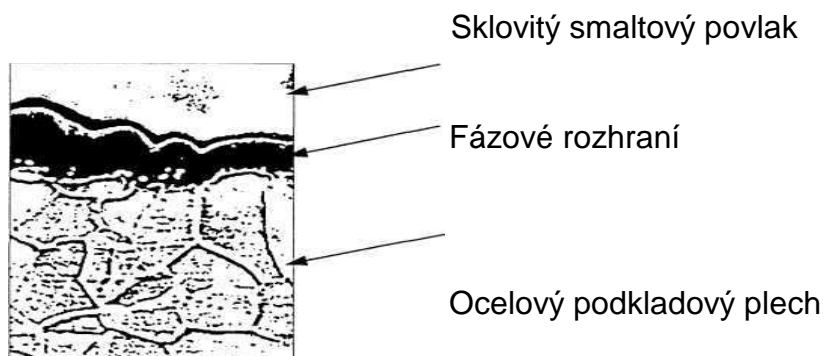
Podle Dietzela [2] v průběhu vypalování probíhají při rozpouštění oxidů následující reakce ve smaltu:



V místech, v nichž se vrstva oxidu rozpustí, nastupuje další velmi důležitá reakce kovového železa se zbývajícím  $\text{Co}^{2+}$  ze smaltu:



Podle této elektrochemické teorie tzv. přídržné oxidy CoO a NiO reagují na fázovém rozhraní kov – smalt za tvorby lokálních galvanických mikročlánků, přičemž dochází k silné korozi povrchu kovu a tím ke zdrsnění a dobrému zakotvení smaltu [5].



**obr. 2** Adhezní mezivrstva sklokeramického komplexu na fázovém rozhraní kov – sklovitý smalt (ocel ČSN 417242 a smalt Ž01 – zvětšení 1000x) [5]

## 8 KŘEHKOLOMOVÉ VLASTNOSTI SKLOVITÝCH SMALTOVÝCH POVLAKŮ

Studium lomových vlastností sklovitých smaltových povlaků má především význam v objasnění příčin vzniku vad ve sklovitém smaltovém povlaku, zejména vady typu „rybí šupina“. Odolnost sklovitého smaltového povlaku proti praskání a lomu může snížit riziko výskytu této vady.

### 8.1 Pevnost skla a keramiky

Zatěžujeme-li těleso ze skla nebo keramiky, deformuje se pružně až do okamžiku, kdy se poruší náhlým lomem. Lom obou materiálů je křehký bez zjevné plastické deformace. I jinak mají sklo a keramika celou řadu společných rysů, jimiž se liší od jiných, zejména houževnatých materiálů:

- porušení je téměř vždy vyvoláno účinkem tahových napětí;

- pevnost v tlaku je několikanásobně (zhruba 10krát) vyšší než pevnost v tahu;
- lom skla začíná vždy na povrchu s výjimkou případu, kdy se uvnitř tělesa vyskytuje nějaká výrazná nehomogenita, rovněž porušení keramiky vychází často z povrchu;
- pevnost výrazně snižují různá poškození povrchu, jako např. poškrábání, přičemž nejúčinnější bývají čerstvé trhliny;
- průměrná pevnost je tím menší, čím větší jsou rozměry tělesa této zatížené oblasti;

#### 8.1.1 Sklo

Pevnost skla nejvíce snižují povrchové vady. Svědčí o tom fakt, že převážná většina lomu vychází z povrchu skla. Podle původu lze vady povrchu skla rozdělit do 4 skupin:

1. velké trhliny pocházející z mechanického poškození;
2. mikroskopické a submikroskopické trhlinky vznikající během výroby;
3. cizí částice pevně ulpělé na povrchu;
4. změny povrchu skla způsobené reakcí s okolním prostředím.

#### **Částice ulpělé na povrchu**

Částice prachu mikroskopické velikosti ulpívají na povrchu skla. K pevnému spojení skla s cizí částicí může dojít již při teplotě okolo 200 °C. V tomto případě se nejedná přímo o trhliny, přesto však mohou zmíněné částice působit jako východisko lomu. V případě sklovitých smaltových povlaků se jedná o částičky prachu s vyzdívky vypalovací pece. Množství ulpělých částiček tedy bude záviset na čistotě smaltovny a na použité peci, zda se jedná o průběžnou nebo komorovou pec.

#### **Změna povrchu skla**

Pevnost skla ovlivňují chemické reakce povrchu skla s okolním prostředím a další tepelné zpracování [3].

V případě sklovitého smaltového povlaku dochází k chemickým reakcím mezi fritou a dalšími přísadami, tyto pokračují dále, pokud smaltéřská břečka není vypálena. Navíc voda, a to i ve formě vzdušné vlhkosti, zesiluje únavu skla, tedy dlouhodobější kontakt sklovité frity s vodou zvyšuje náchylnost na únavu.

Změnu povrchu částic sklovité smaltéřské frity ovlivní tepelné zpracování při vypalování sklovitého smaltového povlaku.

### **Vady objemu skla**

Sklo, kromě povrchových vad obsahuje i různé nehomogenity a strukturní defekty, které také zmenšují pevnost.

Mezi nehomogenity a vady struktury zahrnujeme:

- poruchy v samotné struktuře skla (vakance, intersticiály atd.),
- mikroheterogenity vzniklé separací fází (odmíšením),
- krystalky a bublinky mikroskopických až makroskopických rozměrů,
- cizí vměstky (částice z nedostatečně protaveného kmene, z vyzdívky pece apod.),
- šlíry (oblasti ve skle s jiným složením).

### **Vnitřní pnutí**

Pevnost skla také snižuje vnitřní pnutí, které vzniká v průběhu výroby. Při ochlazování tělesa ze žhavé skloviny se vytvoří spád teplot mezi chladnějším povrchem a teplejším vnitřkem [3].

#### **8.1.2 Keramika**

Hlavní příčina nízké pevnosti keramiky spočívá v samotné mikrostruktuře keramiky, v tom, že jde o materiál nehomogenní, polykrystalický, popř. se skelnou fází, obsahující často póry a další oslabení struktury. Vlivy mají různé druhy materiálu, které mají odlišnou strukturu, modul pružnosti, koeficient teplotní roztažnosti.

Velmi důležitou má jakost kontaktu krystalických zrn navzájem nebo se skelnou, resp. pojící fází.

Póry ovlivňují pevnost keramiky, jednak tím, že snižují nosný průřez, ale také proto, že jsou působí jako koncentrátoři napětí. Velký vliv má tvar pórů a kanálků mezi zrny.

Další snížení reálné pevnosti keramiky způsobují vnitřní pnutí, vyvolána rozdíly fyzikálních vlastností jednotlivých fází, např. vlivem různých modulů pružnosti.

## 8.2 Lom skla a keramiky

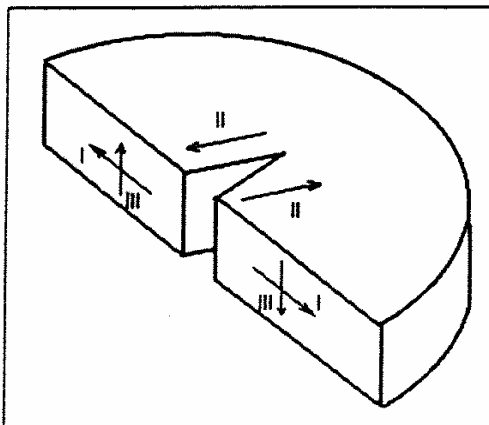
Pro hodnocení lomových vlastností skla a keramiky se vychází ze základu lomové mechaniky. Pro sklo a keramiku je nejvhodnější tzv. lineární lomová mechanika, která vychází z předpokladu, že materiál vykazuje až do lomu pružné chování podle Hookova zákona a případné plastické deformování je omezeno pouze na nejtěsnější okolí kořene trhliny [3].

V lineární lomové mechanice se užívají převážně dvě kritéria lomu Irwinovo a Griffitovo. První vychází z analýzy napjatosti v kořeni trhliny, druhé vychází z energetické bilance. Obě kritéria jsou však rovnocenná.

Podle charakteru zatížení a způsobu rozevírání trhliny lze rozlišit tři základní případy (obr. 3).

- prosté rozevírání *normálovým* napětím kolmým k rovině trhliny (způsob I);
- rozevírání *smykovým* napětím působícím v rovině trhliny a *kolmým* k jejímu kořeni (způsob II);
- rozevírání *smykovým* napětím působícím v rovině trhliny a *rovnoběžným* s jejím kořenem (způsob III).

Pro technickou praxi je nejdůležitější případ jednoduchého rozevírání, označeno indexem I. Tento index I se bude dále vyskytovat při označení součinitelů ve vzorcích.



**obr. 3** Tři základní způsoby rozevírání trhliny [3]

Veličina, která charakterizuje vliv rozměru a tvaru tělesa i trhliny a vliv způsobu a velikosti zatížení na napětí v okolí kořene trhliny je označována faktorem intenzity napětí  $K$ . Faktor intenzity bývá obvykle vyjádřen ve tvaru

$$K_n = \sigma \cdot Y \cdot \sqrt{a} \quad (8.1) \quad [3]$$

kde  $n$  je index I, II, III – způsob rozevírání trhliny (obr. 3).

$a$  - charakteristický rozměr trhliny [m]

$Y$  - součinitel tvaru trhliny (kalibrační faktor), závisle proměnná

$\sigma$  - normálně napětí [Pa]

Trhliny, které se vyskytují u skla a keramiky lze rozlišit na : trhliny s čelem rovným a trhliny s čelem zakřiveným.

Trhliny s rovným čelem vznikají z poškrábání povrchu. Jelikož jsou tyto trhliny uváděny v tabulkách jako trhliny v deskách, platí zde vztah pro nekonečnou desku s centrální průchozí trhlinou délky  $2a$  zatíženou na okrajích rovnoměrně rozděleným tahovým napětím  $\sigma$  k trhlíně kolmým.



$$K_t = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (8.2) \quad [3]$$

Lomovou houževnatost materiálu (Irwinovo kritérium) je charakterizována kritickou hodnotou součinitele intenzity napětí  $K_C$  v okamžiku lomu a příslušné napětí  $\sigma$  je kritické lomové napětí ve smyslu energetického kritéria, tj.

$$K_c = \sigma_c \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (8.3) \quad [3]$$

Kritická hodnota  $K_C$  nezávislá na rozměrech tělesa, odpovídající okamžiku iniciace nestabilního lomu se označuje  $K_{IC}$  je jedinou materiálovou charakteristikou, která kvantitativně hodnotí odolnost reálného materiálu proti iniciaci a nestabilnímu růstu křehkého lomu v tělesech s reálnými rozměry, s defekty a nehomogenitami.

Trhliny s čelem zakřiveným mezi které patří poškození povrchu, póry, hranice zrn a vměstky jsou vztahy pro výpočet  $K_t$  mnohem složitější.

Veličina, která odpovídá energii potřebné k vytvoření lomové plochy jednotkové velikosti se označuje  $G$  a je to hnací síla trhliny. Trhlina se bude samovolně zvětšovat, jestliže  $G$  dosáhne určité kritické hodnoty  $G_C$ . Platí, že

$$G_c = \frac{K_c^2}{E} \quad (8.4) \quad [3]$$

$$K_c^2 = G_c \cdot E \quad (8.5) \quad [3]$$

$$K_c = \sqrt{G_c \cdot E} \quad (8.6) \quad [3]$$

Položíme-li rovnítko mezi vztahy (8.3) a (8.6) pak dostaneme

$$\sigma_c = \sqrt{\pi \cdot a} = \sqrt{G_c \cdot E} \quad (8.7) \quad [3]$$

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{G_c \cdot E}{\pi \cdot a}} \quad (8.8) \quad [3]$$

Položíme-li rovnítko mezi vztahy (8.1) a (8.6), pak dostaneme

$$\sigma_c \cdot Y \cdot \sqrt{a} = \sqrt{G_c \cdot E} \quad (8.9) \quad [3]$$

$$\sigma_c = \frac{\sqrt{G_c \cdot E}}{Y \sqrt{a}} \quad (8.10) \quad [3]$$

Ze vztahu (8.8) a (8.10) vyplývá, že lze očekávat vyšší pevnost u materiálu s vyšším modulem pružnosti. Pevnost bude dále vyšší, čím menší je výchozí trhлина nebo defekt. [3]

Růst trhliny u skla a keramiky nepomáhá dále např. únava za normálních teplot, která je způsobena větší korozní napjatostí ve vrcholcích trhlinek. Další příčinou snadného šíření trhliny v keramických materiálech je malá pohyblivost nebo manévrovatelnost dislokací. [3]

### 8.2.1 Lomová houževnatost skla a keramiky

Lomová houževnatost  $K_{IC}$  keramických materiálů leží v rozmezí  $0,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  až  $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , sklům odpovídají hodnoty  $0,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  až  $1,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Je tedy řádově 10-krát až 100-krát nižší než např. u konstrukčních ocelí, což má za následek mnohem větší citlivost na trhliny a další vady a zpravidla nižší pevnost  $\sigma_c$ . Rozdíl mezi lomovou houževnatostí skla nebo keramiky a kovových materiálů je způsobena především odlišným množstvím energie absorbované v kořeni trhliny při jejím růstu. Tato energie souvisí s plasticitou daného materiálu a je charakterizována lomovou energií  $G_c$ . V případě kovů se  $G_{IC}$  pohybuje okolo  $10^3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  až  $10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  a je tak řádově 1000-krát vyšší než u skla nebo keramiky, kde dosahují pouhých  $5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  až  $500 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . [3]

Skla mají menší lomovou houževnatost než keramické materiály. Příčinou této vyšší pevnosti, resp. odporu proti šíření trhlín je třeba hledat v modulu pružnosti viz. tab. 1.

tab. 1 Lomová houževnatost různých materiálů [5]

Materiál	$K_{IC}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	$G_{IC}$ [J.m <sup>-2</sup> ]	E [GPa]
skla všeobecně	0,6 – 1,0	6 – 10	55 – 90
keramika všeobecně	1 – 12	2 – 500	70 – 450
sklokeramika všeobecně	1,8 – 4,5	30 – 210	50 – 120
konstrukční ocel	30 - 140	4000 - 85000	210

Rozdíly mezi měrnými lomovými energiemi skla a keramiky je dán rozdíly strukturního uspořádání. Na rozdíl od amorfního skla, má keramika nehomogenní polykrystalickou mikrostrukturu.

Lom v krystalech probíhá v určitých rovinách. Jednotlivá zrna v keramice jsou uspořádána nahodile, takže lomové roviny jsou k působícímu napětí orientovány pod různými úhly. Pro růst šikmých trhlin je zapotřebí větší energie, protože zrna jsou orientována pod různými úhly brání, resp. nutí pohybující se mikrotrhlinu měnit směr. Podobný efekt má výskyt tvrdšího zrna v měkké skelné matici nebo inkluze, jež musí trhlina obcházet. V případě smaltu to je fázové rozhraní mezi kovem a sklovitým smaltovým povlakem. Další překážkou v šíření trhlin mohou být póry, vměstky nebo nečistoty, které zabraňují přechodu trhliny z jednoho zrna do druhého a tím zvyšují odpor hranic zrn.

Proto je důležitá i hustota zrn, a tedy i jejich velikost. Např. sklokeramika o velikosti zrn 1  $\mu\text{m}$  až 2  $\mu\text{m}$  je zhruba 2-krát pevnější než sklo o stejné lomové houževnatosti. Póry, resp. kulového tvaru mají také příznivé vlastnosti, neboť otupují čelo trhliny, takže pro jejich růst je zapotřebí většího napětí.

Částice z poddajnějších houževnatých materiálů rozptýlené v křehké matici zvyšují spotřebu energie při lomu o plastickou práci potřebnou k jejich přetváření. Takto lze zvýšit lomovou houževnatost  $K_{IC}$  skla i keramiky [5].

## 9 VADY SMALTŮ

Vady sklovitých smaltových povlaků mohou vznikat při nedodržení předepsané technologie, nebo pokud je zvolen nevhodný podkladový kov. Většinu těchto vad lze odstranit opravným nánosem nebo nátěrem speciální barvou pro smaltové povlaky.

Mezi hlavní druhy vad sklovitých smaltových povlaků patří:

- **rybí šupiny** - patří mezi vodíkové vady. Narušují celistvost smaltu a jsou na smaltových výrobcích nepřípustné;
- **bublinky** - jsou to vyvýšeniny polokulového tvaru, tvořené unikajícími plyny. Příčinou jejich vzniku může být vada ocelového plechu nebo svaru, nedostatky moření, popř. chyby při vypalování;
- **měděné hlavičky** - jsou bodově zokujená místa, která narušují celistvost smaltu. Příčinou je velký obsah vody, tenký nános povlaku, nevhodná jemnost mletí, pomalé sušení;
- **odprýskávání smaltu** - je rozrušení celistvosti smaltu z jiných příčin než jsou rybí šupiny. Je způsobeno chybami v předúpravě, chybami při vypalování, příliš velkou tloušťkou nánosu;
- **pomerančová kůra** - jedná se o zvlnění smaltového povlaku neporušující jeho celistvost. Je způsobeno přebytkem elektrolytů, nevhodným mletím smaltu, popř. nedopálením;
- **krátery** - jsou to kruhovitě prohlubeniny s vyvýšenými okraji, které jsou stopami po bublinkách;
- **póry** - jsou drobné necelistvosti vznikající při natavování povlaku v důsledku defektů v kovu, chyb v předúpravě;
- **vpichy** - jsou jemné póry v povrchu, které nezasahují až na podkladový kov;
- **poškození po vypálení** - je poškození povrchu v důsledku nesprávné manipulace s výrobky;

- **přepálení smaltu** - je poškození celistvosti smaltu vlivem vypalování;
- **vodní pásy** - jsou způsobeny použitím nevhodných elektrolytů, chybami při sušení apod.;
- **zatavené trhlinky** - je porušení celistvosti krycího smaltu, které obvykle nezasahují na povrch kovu. Jsou způsobeny pnutím v systému kov - smalt;
- **hvězdicové zatavené bublinky** - jsou způsobeny mechanickým nárazem na biskvit při sušení;
- **vaření (pěnění) smaltu** - je porušení celistvosti povlaku obvykle na větší ploše, které je způsobeno vadami podkladového kovu, chybami při svařování, nevhodnou kombinací základního a krycího smaltu. [1]

## 10 METODIKA EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ

Cílem diplomové práce je *studium vlivu vstupních materiálů na křehkolomové vlastnosti sklovitých smaltových povlaků*. Konkrétně posoudit vliv velikostí částic jílu (tryskově mletého), na lomové vlastnosti sklovitých smaltových povlaků.

Hlavním cílem této práce bylo porovnání křehkolomových vlastností sklokeramických povlaků, vytvořených pomocí různých anorganických jílových složek. A to při použití částic jílu v běžně využívaných velikostech a velikostech nanorozměrů a při použití dvou druhů kalcinovaných kaolínů. Dalším cílem bylo zjistit, jak křehkolomové vlastnosti smaltů ovlivňuje stáří (vyzrálост) mikromletého jílu.

Práce je rozdělena na dvě části: část teoretickou, ve které jsou popsány základní vlastnosti sklovitého smaltového povlaku, způsob přípravy, technologie smaltování a na část praktickou, jež se skládá z následujících zkoušek a měření a srovnávání:

1. Měření tloušťky smaltového povlaku pomocí elektromagnetického tloušťkoměru typu ELCOMETR 456.

2. Měření mikrotvrdosti smaltového povlaku pomocí Hanemannova mikrotvrdoměru na metalografickém mikroskopu NEOPHOT 21.
3. Měření lomové houževnatosti smaltového povlaku pomocí Hanemannova mikrotvrdoměru na metalografickém mikroskopu NEOPHOT 21.
4. Porovnání křehkolomových vlastností sklovitých smaltových povlaků, namíchaných s čerstvým jílem a jílem dva roky zestárlým.
5. Stanovení odolnosti smaltového povlaku proti nárazu – zkouška nastřelováním pomocí zkušebního přístroje dle Wegnera.
6. Porovnání ovlivnění vzhledových vlastností smaltů při použití břechek s různými druhy jílových složek.

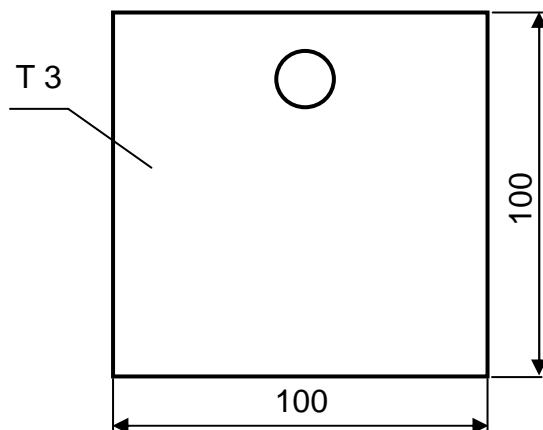
## 11 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 11.1 Zkušební vzorky

K experimentálním zkouškám jsem měl k dispozici z podniku VÍTKOVICE POWER ENGINEERING, a.s., 16 vzorků o rozměrech 100 mm x 100 mm x 3 mm (obr. 4) z materiálu KOSMALT E 300 T. Jedná se o plech válcovaný za tepla. Tento ocelový plech se používá při výrobě sklovitého smaltového povlaku, jako podkladový materiál. Vzorky byly neodmaštěny a otryskány sekaným ocelovým drátem, na čistotu povrchu Sa 2,5. Velikost segmentů sekaného drátu při otryskávání – do 1 mm.

Sa 2,5 – normovaný stupeň čistoty připravovaných ocelových ploch.

Připravená ocelová plocha má za pomoci tryskání odstraněny veškeré okuje, rez a původní nátěry. Ocelová plocha vykazuje jen lehké stínování v důsledku zbylé rzi v pórech. (obr. 5)



obr. 4 Zkušební vzorek



obr. 5 Otryskaný zkušební vzorek

#### 11.1.1 Chemické složení – KOSMALT E 300 T

tab. 2 Chemické složení ocelového plechu – KOSMALT E 300 T

<b>prvek</b>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Al</i>	<i>N</i>	<i>Ti</i>
<b>podíl [%]</b>	0,07	0,21	0,03	0,013	0,01	0,042	0,006	0,06

#### 11.1.2 Mechanické vlastnosti – KOSMALT E 300 T

tab. 3 Mechanické vlastnosti ocelového plechu – KOSMALT E 300 T

<b>mez kluzu <math>R_e</math> [MPa]</b>	<b>300 – 450</b>
<b>pevnost v tahu <math>R_m</math> [MPa]</b>	<b>350 – 550</b>
<b>tažnost <math>A</math> [%]</b>	<b>28</b>

## 11.2 Použité druhy smaltů

Z podniku VÍTKOVICE POWER ENGINEERING, a.s., byly pro smaltování vzorků dodány následující druhy smaltéřských břeček.

**tab. 4** Použité druhy smaltéřských břeček

<b>ZÁKLADNÍ SMALT</b>	
<b>druh - barva</b>	<b>namícháno dne:</b>
Ferro – šedý	2. 4. 2009
<b>KRYCÍ SMALT</b>	
Vítkovice – zelený PP 40 821S	1. 4. 2009

Tyto smaltéřské břečky byly dodány hotově namíchané. Pro experimentální účely byly dodány tytéž břečky, ale bez přídavku jílu. Břečky bez jílu, byly při experimentech namíchány s příslušnými jílovými složkami.

### 11.2.1 Složení jednotlivých druhů smaltů

Mlýnské předpisy dodaných smaltů:

**tab. 5** Mlýnský předpis – základní smalt šedý fy FERRO

<b>Položka mlýnského předpisu</b>	<b>Jednotka</b>	<b>Hmotnostní %</b>	<b>Hmotnost</b>
Celkem smaltéřských frit	[kg]	100	1000
Smaltéřská frit 2215	[kg]	20	200
Smaltéřská frit 2216	[kg]	20	200
Smaltéřská frit 2220	[kg]	40	400
Smaltéřská frit 2292	[kg]	20	200
Křemen mletý (Teplice)	[kg]	25	250
Jíl	[kg]	6	60
Dusitan sodný $\text{NaNO}_2$	[kg]	0,1	1
Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	[kg]	0,1	1
Uhličitan hořečnatý $\text{MgCO}_3$	[kg]	0,15	1,5
Voda	[l]	57 - 58	570 - 580



tab. 6 Mlýnský předpis – Krycí smalt zelený "Vítkovice"

Položka mlýnského předpisu	Jednotka	Hmotnostní %	Hmotnost
Celkem smaltérských frit	[kg]	100	1200
Smaltérská frit PP 40 821	[kg]	100	1200
Křemen mletý (Teplíce)	[kg]	15	180
Jíl	[kg]	8 - 8,5	96 - 102
Oxid antimonitý $\text{Sb}_2\text{O}_3$	[kg]	0,3	3,6
Kyselina boritá $\text{H}_3\text{BO}_3$	[kg]	0,4	4,8
Dusitan sodný $\text{NaNO}_2$	[kg]	0,15	1,8
Uhličitan draselný $\text{K}_2\text{CO}_3$	[kg]	0,05	0,6
Voda	[l]	56 - 57	672 - 684
Barvítka chromová zeleň K 402 91	[kg]	0,83	10
Barvítka modrozelené K 484 06	[kg]	2,17	26
Barvítka černé K 807 68	[kg]	0,67	8

### 11.3 Použité druhy jílu

Pro experimentální práci byl k dispozici jíl Lasselsberger MIC, který byl jemně namlet tryskovým mletím (jet milling). Jedná se o suché mletí tryskovým vertikálním mlýnem STURTEVANT. Po namletí jsou částice menší než  $5\text{ }\mu\text{m}$  s tím, že aspoň jeden rozměr částice se pohybuje v rozměru 400 nm.

Kvůli studiu vlivů vstupních surovin na křehkolomové vlastnosti sklovitých povlaků, byl použit tento jíl MIC zestárlý dva roky. Jednalo se o tentýž jíl, který jsem použil při experimentech pro bakalářskou práci. Jedním z výsledků této práce, je i srovnání křehkolomových vlastností smaltového povlaku, pro jehož přípravu byl použit čerstvě namletý jíl (bakalářská práce) a tentýž jíl zestárlý dva roky.

Dále jsem měl v experimentální práci vyzkoušet možnosti využití dvou druhů kalcinovaných kaolínů při smaltování. Jednalo se kaolín s označením K12T3M4 a kaolín K12T4M4.

#### 11.3.1 Jíl Lasselsberger MIC

Patří mezi jíly žáruvzdorné – vazné. Kaolinické jíly vyznačující se především dobrou slínavostí, střední až vysokou vazností a pevným hutným střepem.

Používají se jako vazná a žárovzdorná složka při výrobě žárovzdorných materiálů vysoké hutnosti a pevnosti za sucha i po výpalu. Zejména se používají při výrobě dlaždic, obkladaček, vanových kamenů, šamotů, tuhových kelímků, komínových vložek a užitkové keramiky.

Tento jíl byl pro experimentální zkoušky namíchán do obou druhů smaltéřských břeček bez přídavku jílu.

**tab. 7** Charakteristika vzorku kaolinického jílu MIC

vlastnosti	Jednotka	MIC
lokalita těžby		Borovany
vzhled a barva		tmavě šedomodrý
<b>chemické složení</b>		
ztráta žíháním	[%]	9 - 11
SiO <sub>2</sub>	[%]	55 - 57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	27 - 29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	2,3 - 2,5
TiO <sub>2</sub>	[%]	2,1 - 2,3
žárovzdornost	[°C]	1650 - 1660
teplota slnutí	[°C]	1250 - 1260
vaznost	[%]	60 - 70
<b>zbytek na síť</b>		
2 mm	[%]	0,01 - 0,05
0,09 mm	[%]	1 - 2
popis zbytku		křemen + živec
celk. smršť. při 1250 °C	[%]	18 - 20
nasákavost při 1250 °C	[%]	0,5 - 1
barva, vzhled při 1250 °C		šedozelená
dülní vlhkost	[%]	20 - 22
mineralogický charakter		kaolinitový jíl

### 11.3.2 Kalcinované kaolíny K12T3M4 a K12T4M4

Dle dodané dokumentace byla u kalcinovaných kaolínů provedena RTG fluorosenční i difrakční fázová analýza, byly stanoveny stupně bělosti (% bělosti síranu barnatého), vlhkosti (120 °C), ztráty žíháním (1000 °C – vzorku po vysušení), měrné hmotnosti (pyknometricky), měrné povrchy, pH vodné suspenze

(10 % suspenze), abrazivity (Abrasiontester Einlahner AT 1000) a distribuce velikosti částic (laserová difraktoografie). Výsledky zkoušek jsou uvedeny v následující tabulce.

**tab. 8** Charakteristika vzorků kalcinovaných kaolínů

složení	Jednotka	K12T3M4	K12T4M4
SiO <sub>2</sub>	[%]	55,10	55,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	39,60	39,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	0,62	0,63
TiO <sub>2</sub>	[%]	0,97	1,00
CaO	[%]	0,08	0,09
MgO	[%]	0,18	0,18
K <sub>2</sub> O	[%]	1,45	1,49
Na <sub>2</sub> O	[%]	0,04	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[%]	0,13	0,13
ZrO <sub>2</sub>	[%]	0,01	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	0,01	0,02
BaO	[%]	0,03	0,03
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[%]	0,04	0,03
SrO	[%]	<0,01	<0,01
SO <sub>3</sub>	[%]	<0,01	<0,01
vlhkost	[%]	0,28	0,25
ztráta žíháním	[%]	1,37	0,28
skutečná měrná hmotnost	[g/cm <sup>3</sup> ]	2,53	2,71
měrný povrch	[m <sup>2</sup> /g]	10,75	4,94
D <sub>50</sub>	[μm]	4,22	3,23
D <sub>90</sub>	[μm]	8,56	6,48
stupeň bělosti	[%]	94,90	97,80
pH vodné suspenze		5,90	7,10
abrazivita	[mg]	34,60	62,80

#### 11.4 Příprava smaltérských břechek

Příprava smaltérských břechek spočívala v navážení břechky bez jílu a k tomu odpovídajícího množství jemně mletého jílu a kaolínů. Následně jsem břechky s přidanými jíly a kaolíny jednu hodinu míchal a pak nechal půl hodiny odstát.

Odpovídající množství jílu a kaolínů, jsem přidal do břechek dle mlýnských předpisů.

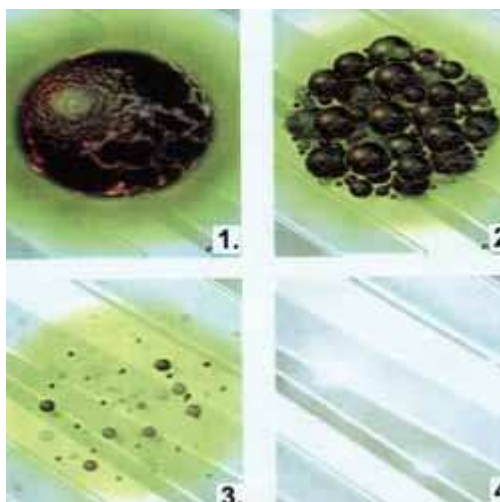
- 800 g břechky základního smaltu + 6 % hmotnostních jílu, tj. 48 g.
- 700 g břechky krycího smaltu + 8 % hmotnostních jílu, tj. 56 g.
- 480 g břechky základního smaltu + 6 % hmotnostních kaolínu K12T3M4, tj. 29 g.
- 410 g břechky krycího smaltu + 8 % hmotnostních kaolínu K12T3M4, tj. 32,8 g.
- 450 g břechky základního smaltu + 6 % hmotnostních kaolínu K12T4M4, tj. 27 g.
- 420 g břechky krycího smaltu + 8 % hmotnostních kaolínu K12T4M4, tj. 33,6 g.

Jíl je přísada suspenzační, tzn. udržuje rozemletou fritu v suspenzím stavu tak, aby nedocházelo k sedimentaci. Při míchání břechek jsem zaznamenal, že břechky s kaolínou hodně rychle sedimentují. Tuto skutečnost jsem musel zohlednit při nanášení smaltů.

### 11.5 Odmaštění vzorků

Před samotným stříkáním byly vzorky odmaštěny po dobu pěti minut v roztoku přípravku „Simple Green“ zásaditý (koncentrace 1:10).

Jedná se o výrobek, který vyvolává proces, nazývaný „Mikro – partikulární frakcionalizace“ (MPF), při kterém dochází k dělení oleje a tuku na mikroskopické částice. Tím, jak se stávají menšími díky aktivnímu působení Simple Greenu, dojde k jejich úplnému rozptýlení ve vodě. Voda se přitom stává pro Simple Green katalyzátorem a lze ji společně s oplachovou vodou odvádět přímo do čistíren odpadních vod. Zároveň je biologicky odbouratelný a nejedovatý, vhodný k čištění ponorem, postřikem apod.



**obr. 6** Proces Mikro – partikulární frakcionalizace

1. PRONIKÁNÍ – podobně jako jiné druhy čistících prostředků, používá Simple Green také povrchově aktivní látky ke štěpení velkých olejových a tukových kapek nebo ploch na menší částice, k jejich rozložení a k jejich oddělení od nosného materiálu.
2. SEPARACE – na rozdíl od obvyklých čistících a dispersních prostředků trvá vliv MPF-Efektu déle. Mikroskopicky malé částice jsou děleny na ještě menší částičky.
3. REDUKCE – čím více takových malých částíček vznikne působením MPF-efektu, tím větší bude výsledný povrch, na který bude Simple Green a voda destruktivně působit.
4. ROZPOUŠTĚNÍ – výsledkem redukce bude ještě mnohem lepší a účinnější čištění. Současně se také zamezí opětovnému ulpívání uvolněných nečistot na očištěných plochách.

**tab. 9** Hodnoty pH a teploty lázně

odmašťovací prostředek	pH lázně	teplota lázně [°C]	pH oplach	teplota oplach [°C]
Simple Green zásaditý	9,16	24,2	8,28	24,4

Po odmaštění následoval oplach v čisté vodě, po dobu dvou minut. Následovalo vysušení v peci SN 30/4, po dobu pěti minut, při teplotě 100°C.

## 11.6 Nanášení smaltového povlaku

Smaltéřskou břečku jsem nanášel metodou stříkání, ručně tlakovou stříkací pistolí ve stříkací kabině. Ruční stříkání je dosti náročné na odhadnutí správné tloušťky smaltového povlaku a záleží i na ustavení polohy stříkací pistole vůči stříkaným předmětům.

Při stříkání břeček s kaolíny, jsem musel tyto kvůli rychlé sedimentaci často promíchávat a do stříkací pistole nalívat menší množství břečky.



obr. 7 Stříkání vzorků ve stříkací kabině

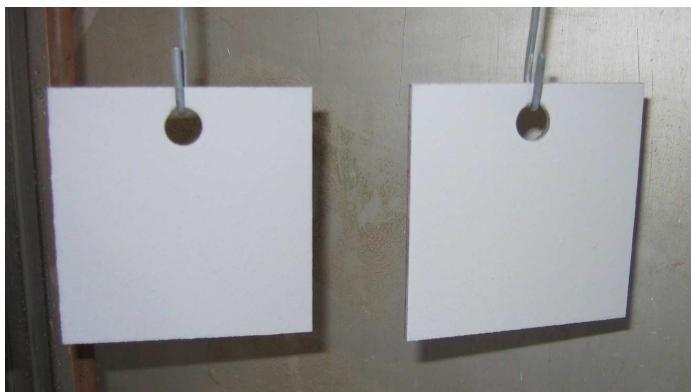
## 11.7 Sušení smaltového povlaku

Sušení smaltové břečky na nastříkaných vzorcích probíhalo v sušící peci SN 30/4 při teplotě 100 °C po dobu 15 min.



**obr. 8** Sušící pec SN 30/4

Po usušení jsou při vizuální kontrole vzorky na pohled světlejší, než po nastříkání. Voda se odpaří a povlak nastříkaného smaltu se usušením zpevní.



**obr. 9** Vzorky po usušení

## **11.8 Vypalování smaltu**

Vzorky jsem vypaloval v elektrické laboratorní peci ZEZ typ uHG 4/3. Jak první se stříkaly a vypalovaly smalty s jílem MIC. Po vypálení vzorků se základním smaltem, jsem na polovinu z nich aplikoval krycí smalt. Smalt s normálním jílem byl jako první a po něm následoval smalt s jemným MIC jílem. Základní smalt byl

vypalován při teplotě 830 °C po dobu 8 min, krycí smalt při teplotě 830 °C rovněž po dobu 8 min.

Po vypálení sady vzorků a jejich vychladnutí, jsem tyto průběžně vizuálně kontroloval. Všechny vzorky s jílem MIC byly v pořádku.

Po nastříkání a vypálení prvních vzorků smaltů s kaolíny, jsem při kontrole povrchu zjistil, že základní smalt namíchaný s kalcinovaným kaolínem K12T3M4, je na první pohled nevyhovující. Na povrchu který má být hladký, se projevila vada smaltu, tzv. pomerančová kůra. Jedná se o zvlnění smaltového povlaku neporušující jeho celistvost (obr. 10).

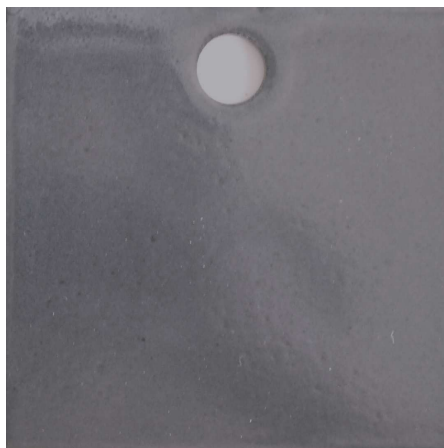


**obr. 10** Vada smaltu (pomerančová kůra). Základní smalt s kaolínem K12T3M4 po vypálení 8 min

Je způsobeno přebytkem elektrolytů, nevhodným mletím smaltu, popř. nedopálením. Rovněž se na povrchu vyskytovaly bubliny, které mimo jiné, mohou vznikat i chybami při vypalování. Vzorky i smaltéřské břečky stejné jak pro jíl MIC (u kterého se tento problém nevyskytl), tak i pro kaolíny. Jako možná příčina se tedy jevilo nedopálení smaltu. Po konzultaci s vedoucí práce, jsem se rozhodl prodloužit čas výpalu. Dobu času vypalování jsem zvolil na 16 min.

Tato doba vypalování se ukázala jako dostatečná. Vypálené vzorky již tyto vady nevykazovaly (obr. 11).





**obr. 11** Základní smalt s kaolínem K12T3M4 po době vypalování 16 min.

Stejná situace se opakovala i u základního smaltu s kaolínem K12T4M4. I zde byl tento nežádoucí jev odstraněn prodloužením doby vypalování na 16 min.

Z předchozí situace jsem předpokládal, že u krycího smaltu se tato skutečnost může opakovat. Tento předpoklad se potvrdil. U krycího smaltu jsem zvolil dobu vypalování na 20 min. Po této době vypalování byly vzorky již vzhledově v pořádku.



**obr. 12** Elektrická laboratorní pec ZEZ HG 4/3

## 12 MĚŘENÍ TLOUŠŤKY SMALTOVÉHO POVLAKU

Tloušťka sklovitého smaltového povlaku jsem měřil elektromagnetickým tloušťkoměrem typu ELCOMETR 456.



obr. 13 Tloušťkoměr ELCOMETR 456

Princip metody spočívá v měření elektromagnetické indukce, která se mění se změnou měřené tloušťky. Před měřením jsem přístroj zkalibroval. Kalibraci jsem prováděl přiložením doteku přístroje na kalibrační etalon dané tloušťky a následně jsem tuto hodnotu nastavil na displeji přístroje. Při měření jsem výslednou tloušťku sklovitého smaltového povlaku odečetl na displeji přístroje. Tloušťku jsem měřil na všech 16-ti vzorcích v deseti místech. Z těchto hodnot jsem vypočetl hodnotu průměrné tloušťky smaltového povlaku pro jednotlivé druhy smaltu.

tab. 10 Naměřené hodnoty – tloušťka smaltového povlaku. Základní smalt – jíl MIC.

Základ šedý MIC normál		Základ šedý MIC normál		Základ šedý MIC jemný		Základ šedý MIC jemný	
vz. 1	povlak	vz. 2	povlak	vz. 5	povlak	vz. 6	povlak
č. měř.	[ $\mu\text{m}$ ]	č. měř.	[ $\mu\text{m}$ ]	č. měř.	[ $\mu\text{m}$ ]	č. měř.	[ $\mu\text{m}$ ]
1	268	1	284	1	119	1	218
2	349	2	281	2	116	2	195
3	196	3	267	3	139	3	146
4	309	4	244	4	127	4	178
5	242	5	260	5	137	5	179
6	255	6	219	6	118	6	207
7	280	7	225	7	132	7	175
8	254	8	205	8	123	8	230
9	255	9	272	9	132	9	221
10	319	10	230	10	145	10	224
$\Phi$	273	$\Phi$	249	$\Phi$	129	$\Phi$	197

tab. 11 Naměřené hodnoty – tloušťka smaltového povlaku. Krycí smalt – jíl MIC.

Krycí zelený MIC normál		Krycí zelený MIC normál		Krycí zelený MIC jemný		Krycí zelený MIC jemný	
vz. 3	povlak	vz. 4	povlak	vz. 7	povlak	vz. 8	povlak
č. měř.	[μm]	č. měř.	[μm]	č. měř.	[μm]	č. měř.	[μm]
1	318	1	427	1	236	1	206
2	320	2	346	2	204	2	225
3	283	3	271	3	226	3	239
4	275	4	291	4	231	4	230
5	343	5	372	5	242	5	244
6	253	6	444	6	243	6	217
7	319	7	366	7	240	7	238
8	331	8	284	8	222	8	262
9	337	9	404	9	220	9	243
10	355	10	316	10	229	10	237
<b>Φ</b>	<b>313</b>	<b>Φ</b>	<b>352</b>	<b>Φ</b>	<b>229</b>	<b>Φ</b>	<b>234</b>

tab. 12 Naměřené hodnoty – tloušťka smaltového povlaku. Základní smalt – kaolíný.

Základ šedý K12T3M4		Základ šedý K12T3M4		Základ šedý K12T4M4		Základ šedý K12T4M4	
vz. 9	povlak	vz. 10	povlak	vz. 13	povlak	vz. 14	povlak
č. měř.	[μm]	č. měř.	[μm]	č. měř.	[μm]	č. měř.	[μm]
1	229	1	205	1	237	1	248
2	236	2	229	2	255	2	237
3	257	3	224	3	257	3	221
4	271	4	231	4	265	4	266
5	229	5	242	5	224	5	298
6	229	6	209	6	223	6	308
7	214	7	244	7	204	7	264
8	205	8	238	8	228	8	306
9	215	9	245	9	245	9	303
10	231	10	236	10	255	10	314
<b>Φ</b>	<b>232</b>	<b>Φ</b>	<b>230</b>	<b>Φ</b>	<b>239</b>	<b>Φ</b>	<b>277</b>

tab. 13 Naměřené hodnoty – tloušťka smaltového povlaku. Krycí smalt – kaolíne.

Krycí zelený K12T3M4		Krycí zelený K12T3M4		Krycí zelený K12T4M4		Krycí zelený K12T4M4	
vz. 11	povlak	vz. 12	povlak	vz. 15	povlak	vz. 16	povlak
č. měř.	[μm]	č. měř.	[μm]	č. měř.	[μm]	č. měř.	[μm]
1	523	1	470	1	492	1	449
2	519	2	465	2	437	2	529
3	517	3	513	3	512	3	503
4	453	4	461	4	483	4	528
5	478	5	482	5	488	5	572
6	498	6	496	6	433	6	555
7	463	7	471	7	411	7	565
8	469	8	525	8	450	8	547
9	462	9	518	9	546	9	516
10	469	10	451	10	444	10	433
<b>Φ</b>	<b>485</b>	<b>Φ</b>	<b>485</b>	<b>Φ</b>	<b>470</b>	<b>Φ</b>	<b>520</b>

tab. 14 Průměrné hodnoty tloušťky smaltových povlaků.

Smalt	Průměrná tloušťka [μm]
Základ - MIC normál	261
Základ - MIC jemný	163
Základ - K12 T3 M4	231
Základ - K12 T4 M4	258

tab. 15 Průměrné hodnoty tloušťky smaltových povlaků.

Smalt	Průměrná tloušťka [μm]
Krycí - MIC normál	333
Krycí - MIC jemný	232
Krycí - K12 T3 M4	485
Krycí - K12 T4 M4	495

## 12.1 Vyhodnocení měření

Jelikož bylo při smaltování použito nanášení smaltéřské břečky pomocí stříkací pistole, není výsledný povlak u některých vzorků příliš rovnoměrný.

Tloušťka povlaku u základních smaltů s normálním jílem, se pohybuje od 196  $\mu\text{m}$  do 349  $\mu\text{m}$  s průměrnou hodnotou 261  $\mu\text{m}$ . U základních smaltů s jemným jílem, se pohybuje od 116  $\mu\text{m}$  do 230  $\mu\text{m}$  s průměrnou hodnotou 163  $\mu\text{m}$ .

U krycího smaltu s normálním jílem se tloušťka pohybuje od 253  $\mu\text{m}$  do 444  $\mu\text{m}$  s průměrnou hodnotou 333  $\mu\text{m}$ . U krycího smaltu s jemným jílem se tloušťka pohybuje od 204  $\mu\text{m}$  do 262  $\mu\text{m}$  s průměrnou hodnotou 232  $\mu\text{m}$ .

U základních smaltů s kaolínem K12T3M4 se tloušťka povlaku pohybovala od 205  $\mu\text{m}$  do 271  $\mu\text{m}$  s průměrnou tloušťkou povlaku 231  $\mu\text{m}$ . U základních smaltů s kaolínem K12T4M4 se tloušťka povlaku pohybovala od 204  $\mu\text{m}$  do 314  $\mu\text{m}$  s průměrnou tloušťkou povlaku 258  $\mu\text{m}$ .

U krycích smaltů s kaolínem K12T3M4 se tloušťka povlaku pohybovala od 451  $\mu\text{m}$  do 525  $\mu\text{m}$  s průměrnou tloušťkou povlaku 485  $\mu\text{m}$ . U krycích smaltů s kaolínem K12T4M4 se tloušťka povlaku pohybovala od 411  $\mu\text{m}$  do 572  $\mu\text{m}$  s průměrnou tloušťkou povlaku 495  $\mu\text{m}$ .

Ačkoliv bylo u všech vzorků použito stejných podmínek při stříkání, projevilo se použití jemných jílu v tloušťce vrstvy smaltu. Povlaky s jemným jílem byly v průměru o 100  $\mu\text{m}$  tenčí. Při použití jemných jílu, lze dosáhnout běžných křehkolomových vlastností při tenčí vrstvě povlaku.

## 13 MIKROTVRDOST SMALTOVÉHO POVLAKU

Pro měření mikrotvrdosti jsem použil Vickersovu metodu, kterou jsem prováděl pomocí Hanemannova mikrotvrdoměru (metalografický mikroskop NEOPHOT 21).

Tvrdost je definována jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. U skla a keramiky se zpravidla měří vtisková tvrdost. Princip metody spočívá v tom, že se do hladkého povrchu zkoušené látky vtlačuje vhodné vnikající tělísko (indentor). Je to čtyřboký diamantový jehlan, jehož protilehlé strany svírají úhel 136°. Po zatížení indentoru silou  $F = 1 \text{ N}$  po dobu 10 s a následném odlehčení se zjistí velikost úhlopříčky vzniklého vtisku a vypočítá se Vickersova tvrdost.

Mikrotvrdost  $Hv_{0,1}$  je určena poměrem síly  $F$  a povrchu vtisku podle vzorce:

$$Hv_{0,1} = \frac{F}{P} = \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,8544 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (13.1) [3]$$

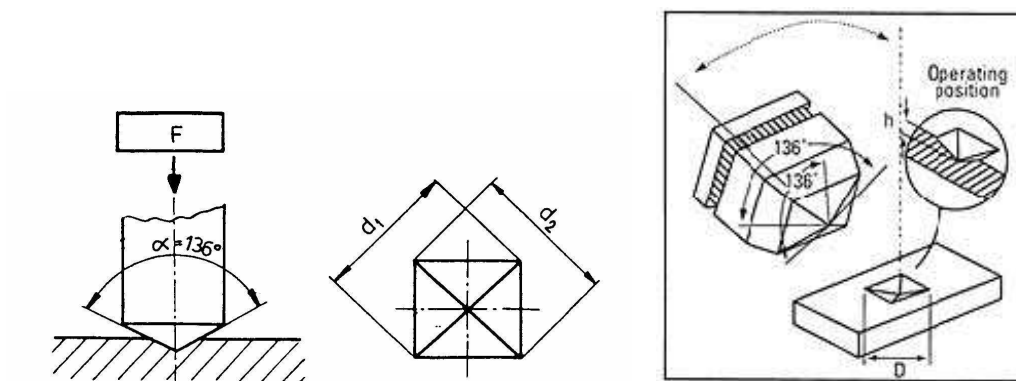
$\alpha$  – úhel jehlanu ( $136^\circ$ )

$F$  – zkušební zatížení [N]

$d$  – aritmetický průměr dvou délek

úhlopříček  $d_1, d_2$  v mm

$P$  – plocha vtisku [ $\text{mm}^2$ ]



**obr. 14** Podstata zkoušky a geometrie vtisku při měření tvrdosti dle Vickerse

Protože úhlopříčky vytvořené vtiskem jsou velmi malé, umísťuje se vtisk do zkušebního vzorku pomocí objektivu. Diamantový jehlan je umístěn do středu čelní čočky. Měřicí soustava je doplněna měřícím okulárem s mikrometrickým šroubem. Metalografický mikroskop NEOPHOT 2 má velkou matici pro zaostřování a pozorování struktury a automatickou regulaci osvitů při fotografování.



**obr. 15** Metalografický mikroskop NEOPHOT 2

Měl jsem k dispozici novější typ metalografického mikroskopu NEOPHOT 21, který umožňuje tzv. poloautomatické měření, kdy je vtisk promítnut na monitor počítače. Krajiní body úhlopříček vtisku na monitoru jsem označil myší a pomocí vyhodnocovacího programu, byla mikrotvrдость vypočtena počítačem. Program automaticky vypsál délky úhlopříček vtisku a umožnil rovněž změřit délky trhlin, pro výpočet lomové houževnatosti. Snímky vtisků jsem uložil do paměti počítače, pro pozdější použití.

### 13.1 Měření mikrotvrdosti

Měření mikrotvrdosti smaltového povlaku jsem provedl na osmi vzorcích, z toho na každém vzorku jsem měřil v šesti místech.

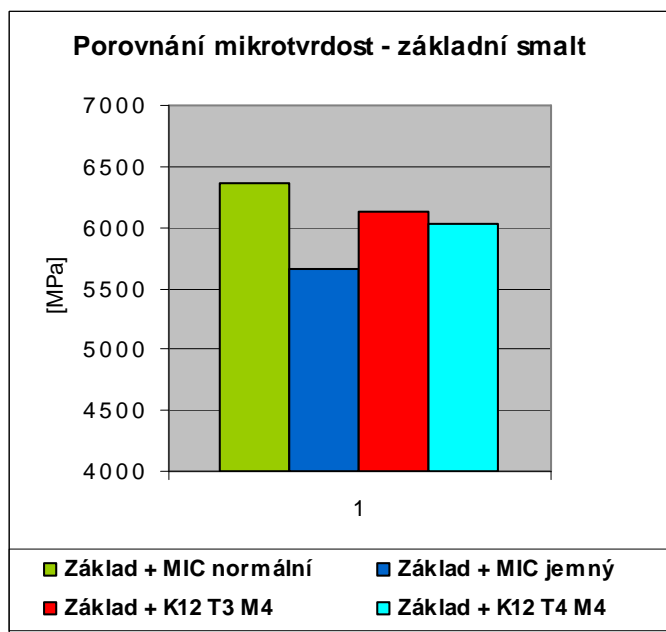
**tab. 16** Naměřené hodnoty – mikrotvrdost smaltového povlaku

smalt	jíl	č. vz.	č. měř.	d [μm]	Hv <sub>0,1</sub> [MPa]	ΦHv <sub>0,1</sub> [MPa]	smalt	jíl	č. vz.	č. měř.	d [μm]	Hv <sub>0,1</sub> [MPa]	ΦHv <sub>0,1</sub> [MPa]
Základní smalt	MIC normální	2	1	16,81	6562,4	6363,9	Krycí smalt	MIC normální	4	1	17,65	5951,0	6142,2
			2	17,76	5879,1					2	17,19	6274,5	
			3	16,73	6625,3					3	17,08	6352,9	
			4	17,05	6378,9					4	17,58	6000,0	
			5	16,94	6462,0					5	17,78	5862,7	
			6	17,19	6275,4					6	17,01	6411,8	
	MIC jemný	6	1	17,31	6186,3	5665,0		MIC jemný	8	1	17,83	5833,3	5759,8
			2	17,94	5764,7					2	17,12	6323,5	
			3	19,05	5107,8					3	20,55	4392,2	
			4	18,18	5607,8					4	17,38	6137,3	
			5	18,06	5686,3					5	17,73	5902,0	
			6	18,14	5637,3					6	17,62	5970,6	
	K12T3M4	10	1	17,29	6205,9	6125,8		K12 T3 M4	12	1	17,55	6019,6	6008,2
			2	17,12	6323,5					2	17,38	6137,3	
			3	17,52	6039,2					3	17,38	6137,3	
			4	16,59	6735,3					4	18,46	5441,2	
			5	18,58	5372,5					5	17,25	6235,3	
			6	17,47	6078,4					6	17,47	6078,4	
	K12T4M4	14	1	17,73	5902,0	6034,3		K12T4M4	16	1	15,77	7460,8	6555,6
			2	18,94	5166,7					2	16,59	6735,3	
			3	17,08	6352,9					3	17,18	6284,3	
			4	16,95	6451,0					4	17,33	6176,5	
			5	17,35	6156,9					5	16,85	6529,4	
			6	17,33	6176,5					6	17,37	6147,1	

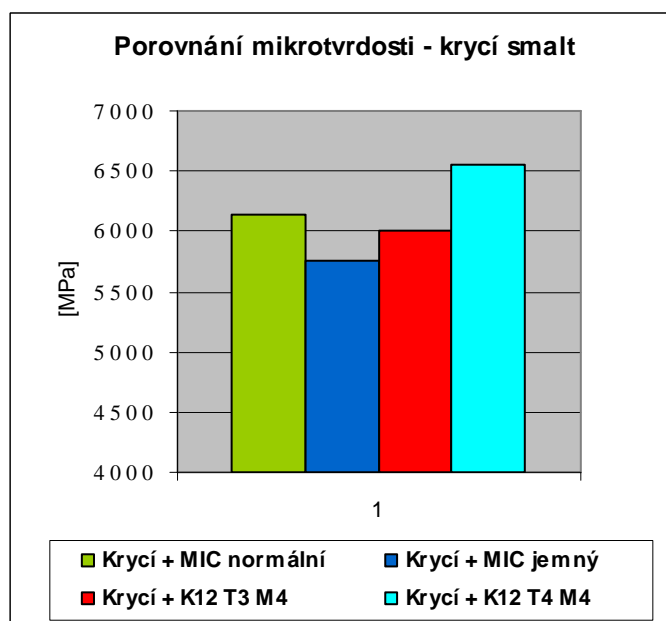
**tab. 17** Průměrné hodnoty mikrotvrdosti

základní smalt	ΦHv <sub>0,1</sub> [MPa]	krycí smalt	ΦHv <sub>0,1</sub> [MPa]
MIC normální	6363,9	MIC normální	6142,2
MIC jemný	5665,0	MIC jemný	5759,8
K12T3M4	6125,8	K12T3M4	6008,2
K12T4M4	6034,3	K12T4M4	6555,6





graf 1 Mikrotvrdost základního smaltu



graf 2 Mikrotvrdost krycího smaltu

## 13.2 Vyhodnocení měření

Srovnáním základního i krycího smalt Ferro při použití normálního jílu, jemného jílu a kalcinovaný kaolínů, jsem došel k následujícím závěrům.

Po použití jemného jílu je mikrotvrdost nižší, než s normálním jílem. Větší rozdíl je u základního smaltu. Výsledkem nižší mikrotvrdosti je nižší křehkost smaltu. Jemný jíl tedy pozitivně ovlivňuje vlastnosti smaltů.

Základní smalt s kaolínem K12T3M4 má nižší mikrotvrdost než smalt s normálním jílem MIC, ale vyšší než smalt jemným jílem MIC.

Základní smalt s kaolínem K12T4M4 má rovněž nižší mikrotvrdost než smalt s normálním jílem MIC a vyšší než smalt jemným jílem MIC.

Krycí smalt s kaolínem K12T4M4 má mikrotvrdost ze všech smaltů nejvyšší. Následovaly sestupně smalt s normálním jílem, kaolínem K12T3M4 a nejlepší byl opět smalt s jemným jílem.

### 13.3 Porovnání mikrotvrdosti smaltů s čerstvým jemným jílem MIC a dva roky starým jemným jílem MIC.

Problematikou křehkolomových vlastností smaltového povlaku jsem se zabýval i v bakalářské práci. Nyní jsem měl k dispozici jíl MIC, který byl čerstvě namletý v dubnu roku 2007.

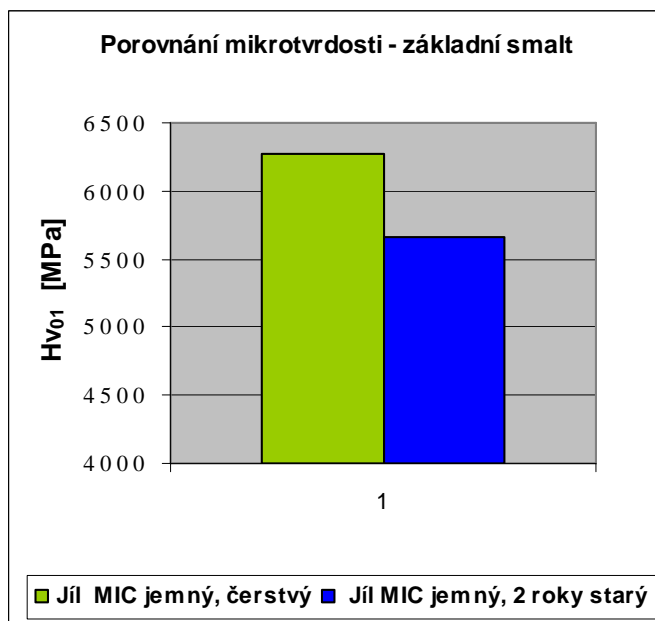
Mým úkolem bylo porovnat vlastnosti smaltů s jílem čerstvým a dva roky starým. Hodnoty s čerstvým jílem jsem čerpal ze své bakalářské práce [6].

**tab. 18** Naměřené hodnoty – mikrotvrdost smaltového povlaku s jemným jílem čerstvým [6]  
a jemným jílem zestárým dva roky

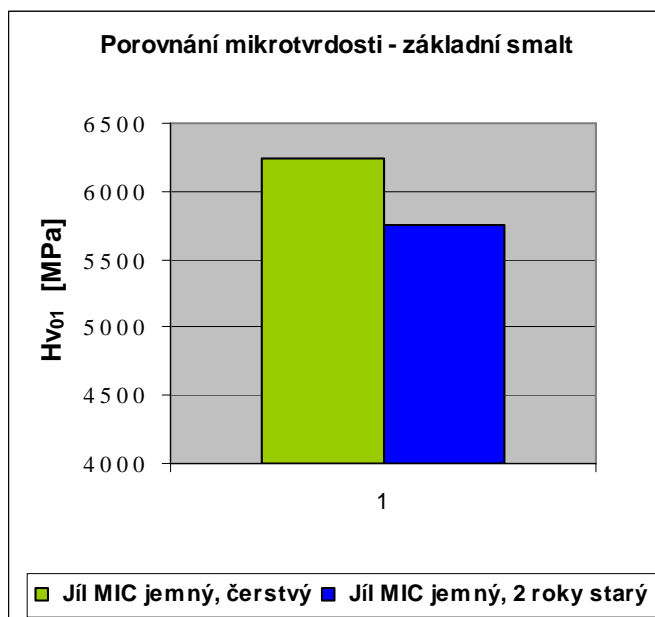
smalt	jíl	č. vz.	č. měř	d [μm]	Hv <sub>0,1</sub> [MPa ]	ΦHv <sub>0,1</sub> [MPa]	smalt	jíl	č. vz.	č. měř.	d [μm]	Hv <sub>0,1</sub> [MPa ]	ΦHv <sub>0,1</sub> [MPa]
základní smalt	Jíl MIC jemný čerstvý [6]	1	1	17,56	6014,9	6278,1	krycí smalt	Jíl MIC jemný čerstvý [6]	13	1	18,05	5688,9	6245,3
			2	16,37	6921,6					2	17,66	5947,5	
			3	17,56	6014,9					3	19,74	4758,5	
			4	15,28	7945,7					4	15,48	7743,3	
			5	19,34	4955,7					5	16,07	7180,3	
			6	17,86	5816,0					6	17,36	6153,1	
	Jíl MIC jemný 2 roky starý	3	1	17,31	6186,3	5665,0		Jíl MIC jemný 2 roky starý	15	1	17,83	5833,3	5751,6
			2	17,94	5764,7					2	17,12	6323,5	
			3	19,05	5107,8					3	20,66	4343,1	
			4	18,18	5607,8					4	17,38	6137,3	
			5	18,06	5686,3					5	17,73	5902,0	
			6	18,14	5637,3					6	17,62	5970,6	

**tab. 19** Průměrné hodnoty mikrotvrlosti základního smaltu

<b>základní smalt</b>	<b><math>\Phi H_{v0,1}</math> [MPa]</b>
Jíl MIC jemný čerstvý [6]	6278,1
Jíl MIC jemný 2 r. starý	5665,0
<b>krycí smalt</b>	<b><math>\Phi H_{v0,1}</math> [MPa]</b>
Jíl MIC jemný čerstvý [6]	6245,3
Jíl MIC jemný 2 r. starý	5751,6



**graf 3** Mikrotvrlost základního smaltu



**graf 4** Mikrotvrlost krycího smaltu

### 13.4 Vyhodnocení měření

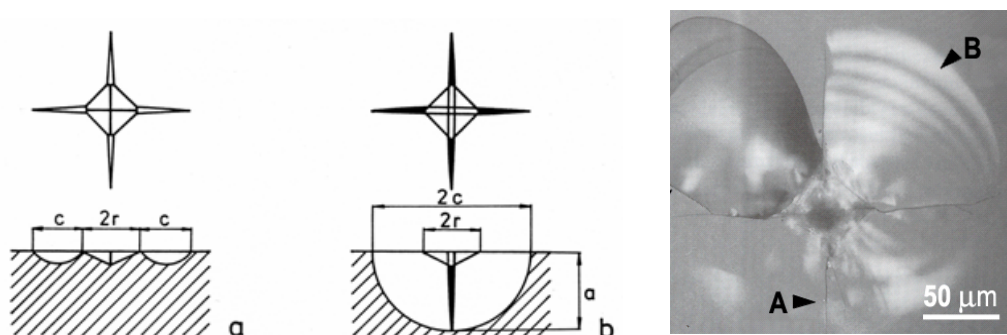
Z měření vyplývá, že sklovitý smaltový povlak vytvořený ze smaltéřské břechky s jemným MIC jílem starým dva roky, má menší mikrotvrdost, než sklovitý smaltový povlak vytvořený ze smaltéřské břechky s čerstvým jemným MIC jílem. Vyzrálý jíl tedy kladně ovlivňuje křehkolomové vlastnosti smaltů. Menší mikrotvrdost znamená menší křehkost.

## 14 LOMOVÁ HOUŽEVNATOST SMALTOVÉHO POVLAKU

Při vtisku indentorem vznikají větší trhliny u látek s menším odporem vůči jejich šíření, tj. s menší lomovou houževnatostí  $K_{IC}$ . Nejčastěji se používá Vickersův tvrdoměr, kdy při dostatečně vysokém zatížení vznikají v úhlopříčkách vtisku radiální trhliny. Tyto trhliny mohou být dvojího druhu:

- mělké Palmqvistovy,
- centrální, mající tvar půlelipsy,

Pro sklovitý smaltový povlak používáme měření mikrotvrdosti dle Vickerse, pomocí Hanemannova optického mikrotvrdoměru (metalografický mikroskop NEOPHOT 2).



**obr. 16** Radiální trhliny vtisků vytvořených Vickersovým tvrdoměrem [4] a – Palmqvistovy,  
b – centrální

Hodnota lomové houževnatosti  $K_{IC}$  se stanoví podle následujících vztahů:

Pro Palmqvistovy trhliny se doporučuje vztah:

$$K_{IC} = 0,035 \cdot \left(\frac{c}{r}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E \cdot k}{H_V}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{H_V \cdot r^{\frac{1}{2}}}{k}\right) \quad (14.1) [3]$$

platný pro  $0,25 < c/r < 1,5$  kde platí:

$c$  – délka Palmqvistovy trhliny

$r$  – poloviční délka úhlopříčky vtisku

$E$  – modul pružnosti v tahu 90 GPa

$H_V$  – Vickersova tvrdost

$k$  – bezrozměrná konstanta, pro kterou přibližně platí  $k = 3$  [3]

Pro centrální trhlínu se používá vztah:

$$K_{IC} = 0,129 \cdot \left(\frac{c}{r}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{E \cdot k}{H_V}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{H_V \cdot r^{\frac{1}{2}}}{k}\right) \quad (14.2) [3]$$

platný pro  $c/r > 2,5$ .

Opět přibližně platí  $k = 3$  [3]

## 14.1 Měření lomové houževnatosti

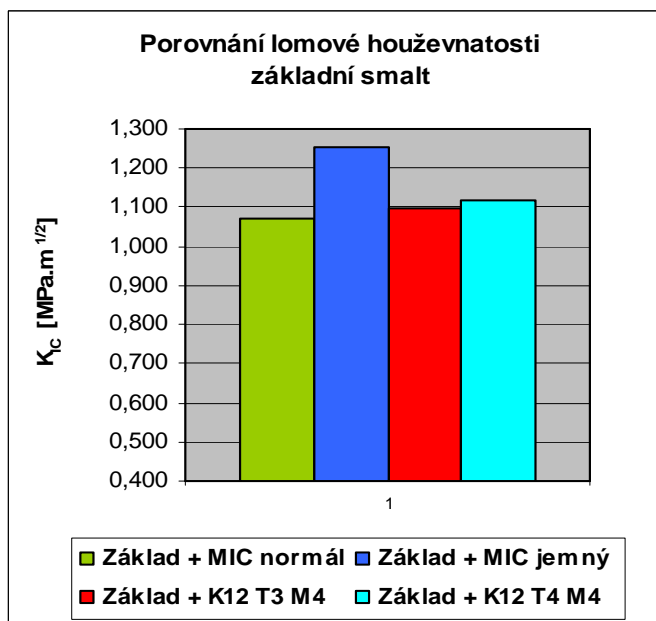
Měření lomové houževnatosti smaltového povlaku bylo provedeno na osmi vzorcích, z toho na každém vzorku bylo uskutečněno šest měření.

**tab. 20** Naměřené hodnoty – lomová houževnatost smaltového povlaku

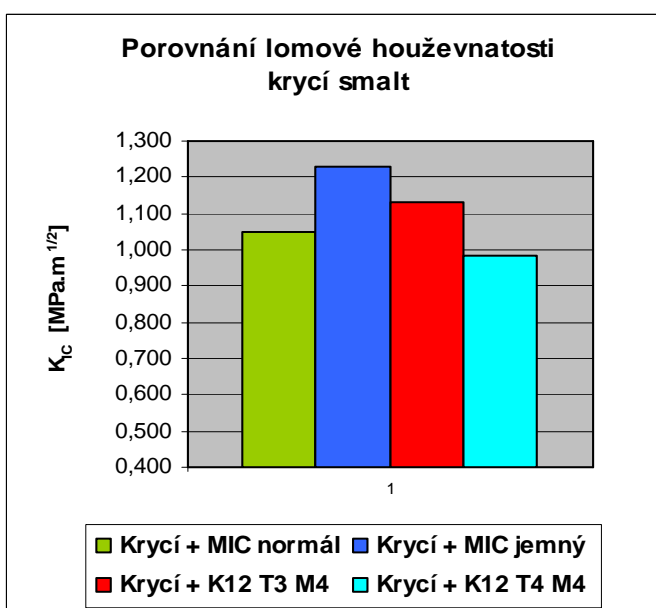
smalt		č. vz.	č.	r [μm]	c [μm]	K <sub>Ic</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	ΦK <sub>Ic</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	smalt		č. vz.	č.	r [μm]	c [μm]	K <sub>Ic</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	ΦK <sub>Ic</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
základní smalt	MIC normální jíl	2	1	8,41	7,00	1,050	1,073	krycí smalt	MIC normální jíl	4	1	8,83	7,75	0,988	1,049
			2	8,88	0,00	-					2	8,60	6,25	1,106	
			3	8,37	6,00	1,135					3	8,54	7,25	1,028	
			4	8,53	6,25	1,108					4	8,79	0,00	-	
			5	8,47	7,25	1,030					5	8,89	6,75	1,057	
			6	8,60	7,00	1,045					6	8,50	6,75	1,066	
	MIC jemný jíl	6	1	8,66	5,50	1,177	1,252		MIC jemný jíl	8	1	8,91	0,00	-	1,230
			2	8,97	4,50	1,292					2	8,56	4,25	1,342	
			3	9,53	4,50	1,277					3	10,27	0,00	-	
			4	9,09	4,50	1,289					4	8,69	6,50	1,082	
			5	9,03	5,00	1,224					5	8,86	5,25	1,199	
			6	9,07	0,00	-					6	8,81	4,50	1,297	
	Kaolín K12 T3 M4	10	1	8,64	5,50	1,177	1,095		Kaolín K12 T3 M4	12	1	8,78	6,00	1,124	1,130
			2	8,56	6,75	1,065					2	8,69	5,25	1,204	
			3	8,76	7,00	1,041					3	8,69	6,50	1,082	
			4	8,30	0,00	-					4	9,23	0,00	-	
			5	9,29	6,25	1,089					5	8,62	6,75	1,063	
			6	8,73	6,25	1,102					6	8,73	5,50	1,175	
	Kaolín K12 T4 M4	14	1	8,86	5,75	1,146	1,117		Kaolín K12 T4 M4	16	1	7,88	8,75	0,951	0,983
			2	9,47	6,50	1,063					2	8,30	6,75	1,072	
			3	8,54	0,00	-					3	8,59	8,25	0,963	
			4	8,48	5,75	1,156					4	8,66	0,00	-	
			5	8,68	0,00	-					5	8,43	8,75	0,938	
			6	8,66	6,25	1,104					6	8,68	7,75	0,991	

**tab. 21** Průměrné hodnoty lomové houževnatosti

základní smalt	$\Phi K_{Ic}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	krycí smalt	$\Phi K_{Ic}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
MIC normální jíl	1,073	MIC normální jíl	1,049
MIC jemný jíl	1,252	MIC jemný jíl	1,230
K12T3M4	1,095	K12T3M4	1,130
K12T4M4	1,117	K12T4M4	0,983



graf 5 Lomová houževnatost základního smaltu



graf 6 Lomová houževnatost krycího smaltu

## 14.2 Vyhodnocení měření

Z výše uvedené tabulky 21 je zřejmé, že po aplikaci jemného jílu, došlo ke zvýšení hodnot lomové houževnatosti jak u základního, tak i u krycího smaltu. Nejnižší hodnotu lomové houževnatosti, má krycí smalt s kaolínem K12T4M4.

U základního smaltu mají smalty s kaolíny obdobné hodnoty, jako základní smalt s normálním jílem. U všech měřených vzorků se vyskytly Palmqvistovy trhliny.

### 14.3 Porovnání lomové houževnatosti smaltů s čerstvým jemným jílem MIC a dva roky starým jemným jílem MIC.

Problematikou křehkolomových vlastností smaltového povlaku jsem se zabýval i v bakalářské práci. Nyní jsem měl k dispozici jíl MIC, který byl čerstvě namletý v dubnu roku 2007.

Mým úkolem bylo porovnat vlastnosti smaltů s jílem čerstvým a dva roky starým. Hodnoty s čerstvým jílem jsem čerpal ze své bakalářské práce [6].

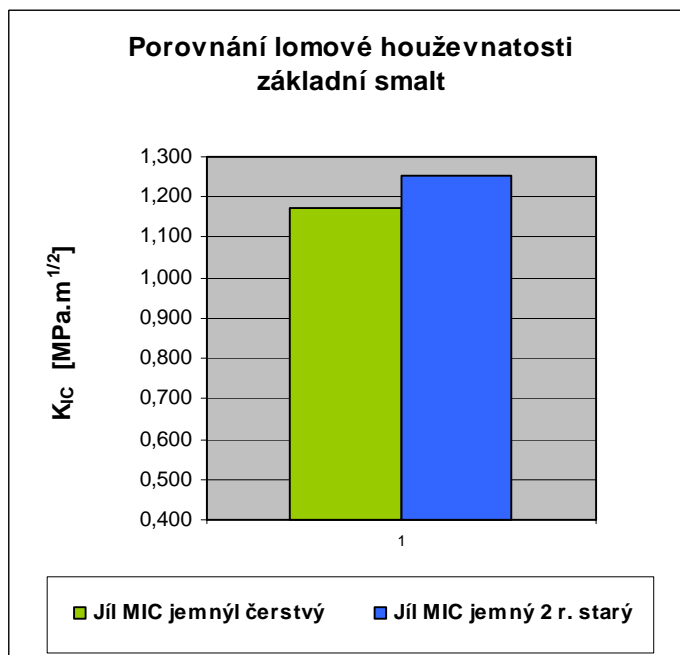
**tab. 22** Naměřené hodnoty – lomová houževnatost smaltového povlaku s jemným jílem čerstvým [6] a jemným jílem zestárlým dva roky

smalt	jíl	č.	r [μm]	c [μm]	K <sub>IC</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	ΦK <sub>IC</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	smalt	jíl	č.	r [μm]	c [μm]	K <sub>IC</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	ΦK <sub>IC</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
základní smalt	Jíl MIC jemný čerstvý [6]	1	8,78	5,41	1,213	1,181	krycí smalt	Jíl MIC jemný čerstvý [6]	1	9,03	6,80	1,076	1,094
		2	8,18	9,57	0,925				2	8,83	9,97	0,893	
		3	8,78	2,23	1,889				3	9,87	7,54	1,004	
		4	7,64	7,29	1,074				4	7,74	6,20	1,162	
		5	9,67	8,93	0,926				5	8,04	4,86	1,303	
		6	8,93	7,04	1,060				6	8,68	6,30	1,127	
	Jíl MIC jemný 2 roky starý	1	8,66	5,50	1,136	1,254		Jíl MIC jemný 2 roky starý	1	8,91	0,00	-	1,230
		2	8,97	4,50	1,366				2	8,56	4,25	1,342	
		3	9,53	4,50	1,158				3	10,27	0,00	-	
		4	9,09	4,50	1,360				4	8,69	6,50	1,082	
		5	9,03	5,00	1,252				5	8,86	5,25	1,199	
		6	9,07	0,00	-				6	8,81	4,50	1,297	

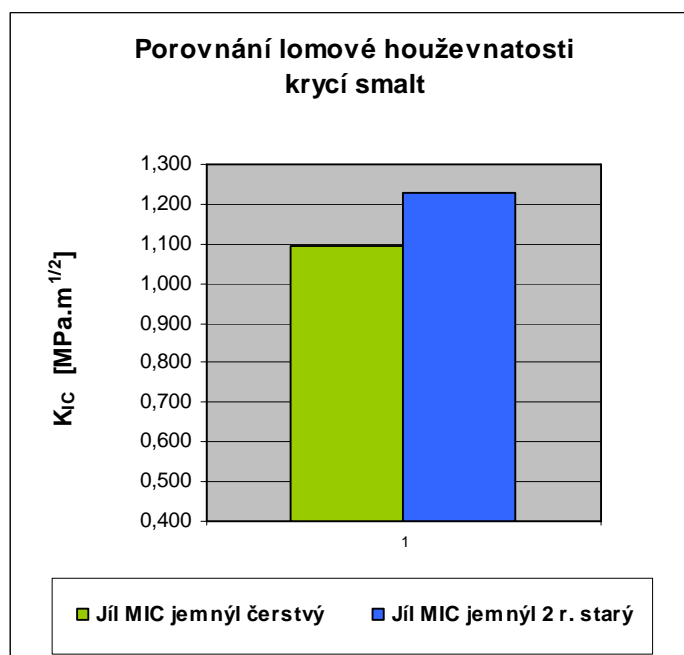
**tab. 23** Průměrné hodnoty lomové houževnatosti

základní smalt	ΦK <sub>IC</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
Jíl MIC jemný čerstvý [6]	1,181
Jíl MIC jemný 2 r. starý	1,254
krycí smalt	ΦK <sub>IC</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
Jíl MIC jemný čerstvý [6]	1,094
Jíl MIC jemný 2 r. starý	1,230





**graf 7** Lomová houževnatost základního smaltu



**graf 8** Lomová houževnatost krycího smaltu

#### 14.4 Vyhodnocení měření

Z měření vyplývá, že základní smalt vytvořený ze smaltéřské břečky s jemným MIC jílem starým dva roky, má po vypálení větší lomovou houževnatost, než

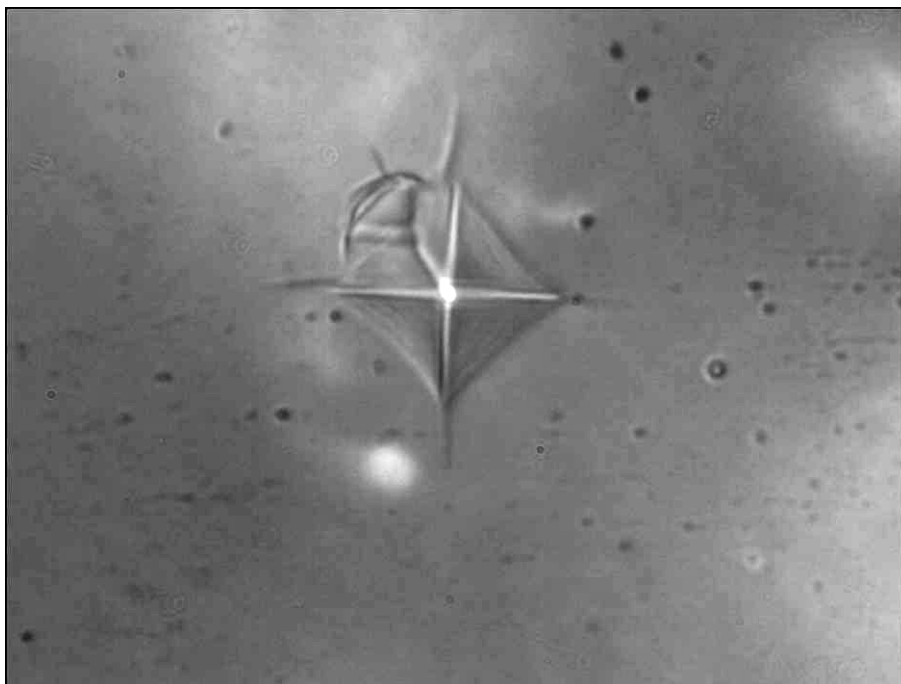
sklovitý smaltový povlak vytvořený ze smaltéřské břechky s jemným MIC jílem čerstvým. U krycího smaltu je lomová houževnatost smaltu s jemným MIC jílem starým dva roky, rovněž vyšší.

Z výsledků lze usuzovat, že lomová houževnatost s jílem vyzrálým dva roky je vyšší a tedy smalt má lepší vlastnosti.

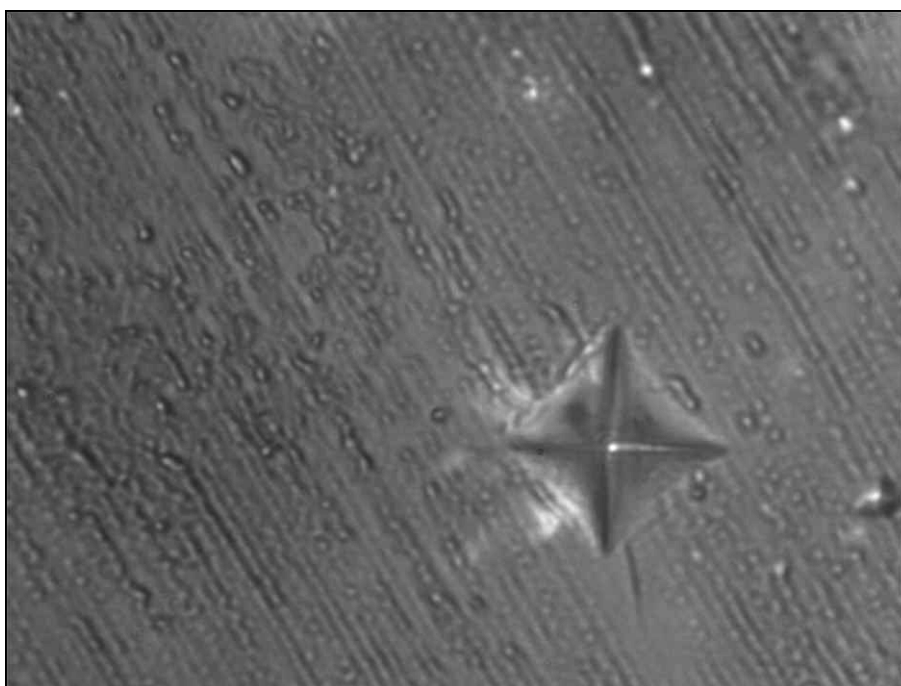
#### **14.5 Fotodokumentace ze zkoušek mikrotvrdosti a lomové houževnatosti**



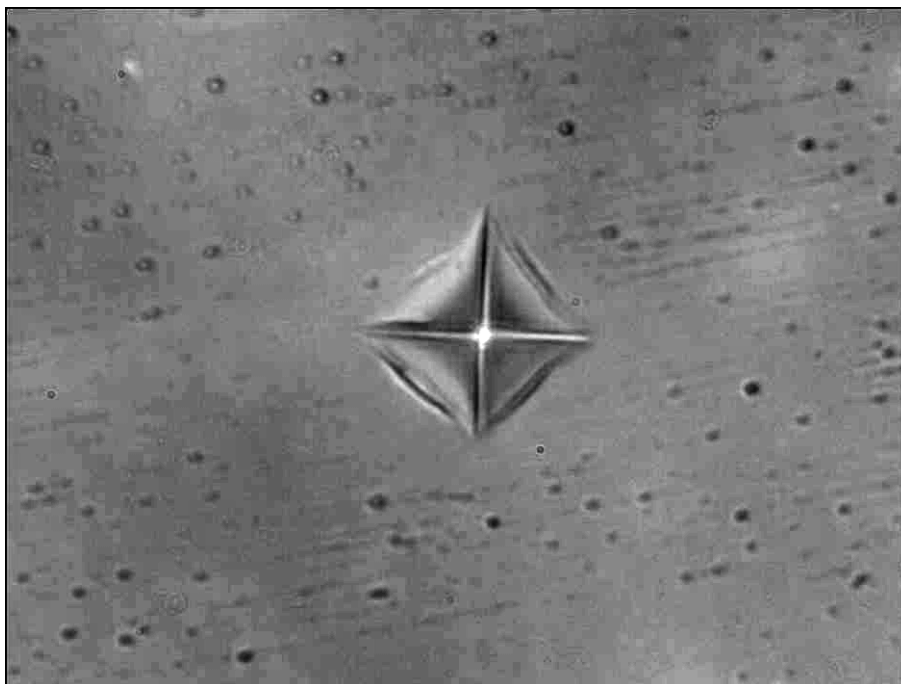
**obr. 17** Vtisk Hanemannovým mikrotvrdoměrem – vzorek č. 2, základní smalt – normální jíl MIC, zvětšeno 500x



**obr. 18** Vtisk Hanemannovým mikrotvrdoměrem – vzorek č. 6,  
základní smalt – jemný jíl MIC, zvětšeno 500x



**obr. 19** Vtisk Hanemannovým mikrotvrdoměrem – vzorek č. 10,  
základní smalt – kaolín K12T3M4, zvětšeno 500x



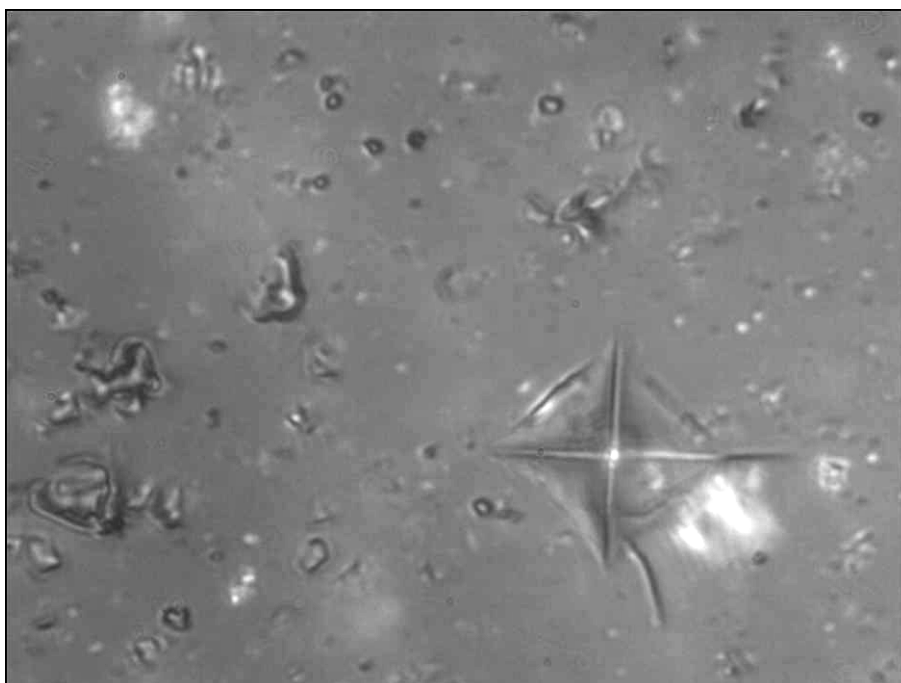
**obr. 20** Vtisk Hanemannovým mikrotvrdoměrem – vzorek č. 14,  
základní smalt – kaolín K12T4M4, zvětšeno 500x



**obr. 21** Vtisk Hanemannovým mikrotvrdoměrem – vzorek č. 8,  
krycí smalt – jemný jíl MIC, zvětšeno 500x



**obr. 22** Vtisk Hanemannovým mikrotvrdoměrem – vzorek č. 12,  
krycí smalt – kaolín K12T3M4, zvětšeno 500x



**obr. 23** Vtisk Hanemannovým mikrotvrdoměrem – vzorek č. 16,  
krycí smalt – kaolín K12T4M4, zvětšeno 500x

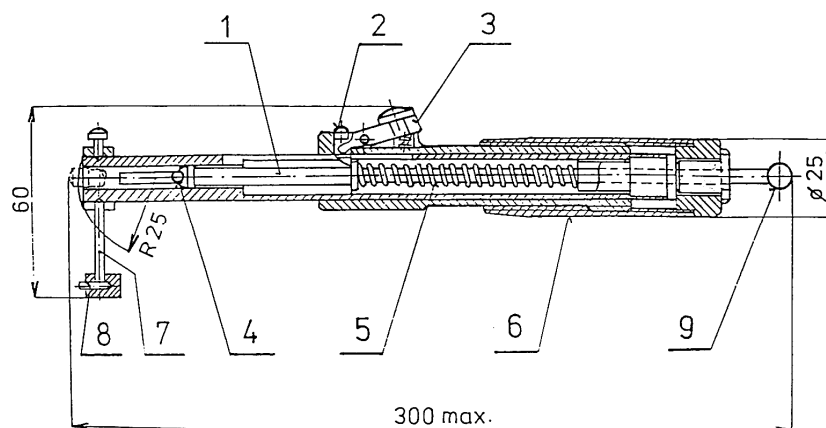
## 15 STANOVENÍ ODOLNOSTI SMALTOVÉHO POVLAKU PROTI NÁRAZU – ZKOUŠKA NASTŘELOVÁNÍM

Pro zkoušku jsem použil přístroj pro zkoušení odolnosti smaltu proti mechanickým nárazům dle ČSN ISO 4532.

Zkušební přístroj dle Wegnera (obr. 24) se skládá z úderníku, ve kterém je vsazena ocelová kulička o průměru 5 mm, která se vystřeluje pomocí stlačené pružiny proti smaltované ploše. Sílu úderu lze nastavit od 0 N do 90 N rýhovanou maticí dle stupnice a rysek na obvodu.

Zkoušení se provádí při stoupající síle pružiny vždy na novém místě, vzdáleném od předchozího nejméně 20 mm. Zkouška začíná úderem 10 N a postupně se zvyšuje, až se stanoví síla, při které dojde k prvnímu poškození smaltu a síla, při které dojde ke zřetelnému poškození smaltového povrchu.

Vyhodnocení se provádí vizuálně ze vzdálenosti 250 mm, posuzuje se způsob poškození smaltu (trhlínky, odchlípnutí, odprýsknutí). Konečné zhodnocení se provede za 24 hodin. Lehké poškození povrchu (bez trhlinek) se nepovažuje za závadu. [ČSN ISO 4532]



- |   |                 |   |                            |
|---|-----------------|---|----------------------------|
| 1 | napínací tyčka  | 6 | objímka pro nastavení síly |
| 2 | držák           | 7 | třínožka                   |
| 3 | spouštěč        | 8 | podložka z měkké pryže     |
| 4 | ocelová kulička | 9 | napínací hmatník           |
| 5 | tlačná pružina  |   |                            |

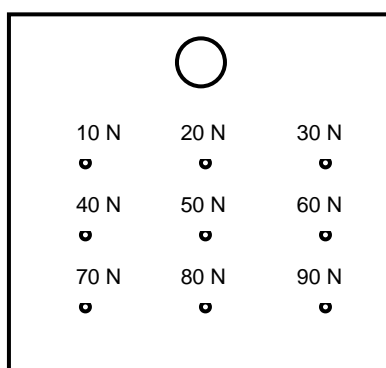
obr. 24 Zkušební přístroj dle Wegnera

## 15.1 Zkouška nastřelováním

Stanovení odolnosti smaltového povlaku proti nárazu jsem prováděl na šesti vzorcích, z toho na každém vzorku jsem uskutečnil devět zkoušek dle schématu (obr. 26). Vzorek byl při zkoušce umístěn na dřevěné podložce potažené plstí. Cílem této zkoušky bylo zjistit, při jaké síle dojde k prvnímu porušení, popř. k odprýsknutí (vada, která proniká až k podkladovému kovu) smaltového povlaku. Při kontrole vzorků je nutné vzorek řádně prohlédnout, případně je možné pro lepší viditelnost poškození potřít v alkoholu rozpustnou barvou, inkoustem, nebo podobným barvicím roztokem.



**obr. 25** Zkouška nastřelováním zkušebním přístrojem dle Wegnera



**obr. 26** Schéma nastřelování vzorku

tab. 24 Naměřené hodnoty

druh smaltu	druh jílu	číslo vzorku	síla při prvním porušení [N]	síla při odprýsknutí [N]
Základní smalt	MIC normál	1	40	50
	MIC jemný	5	40	60
	K12 T3 M4	9	30	30
	K12 T4 M4	13	30	30
Krycí smalt	MIC normál	3	50	-
	MIC jemný	7	40	50
	K12 T3 M4	11	40	90
	K12 T4 M4	15	50	-

## 15.2 Fotodokumentace ze zkoušky nastřelováním

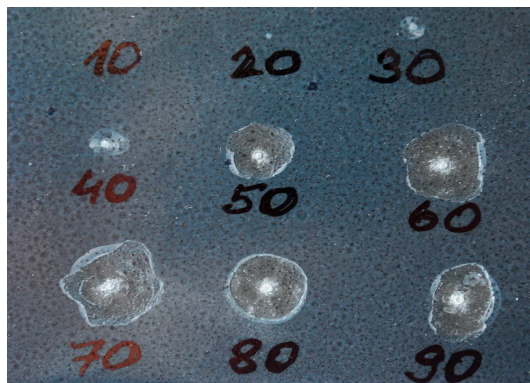


obr. 27 Detail poškození vzorků ze zkoušky nastřelováním, základní smalt – normální jíl

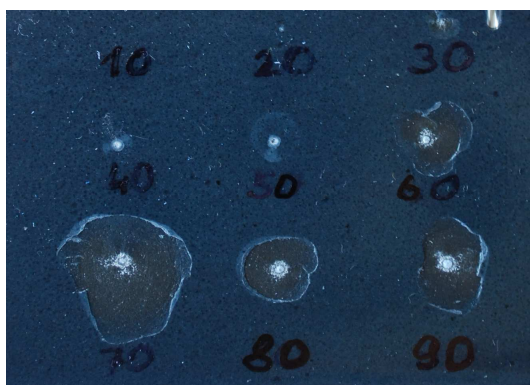


obr. 28 Detail poškození vzorků ze zkoušky nastřelováním, základní smalt – jemný jíl.

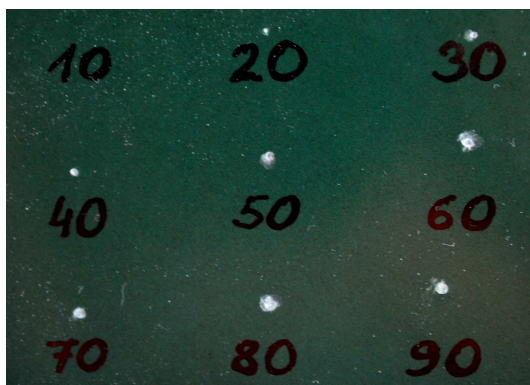




**obr. 29** Detail poškození vzorků ze zkoušky nastřelováním, základní smalt – kaolín K12T3M4



**obr. 30** Detail poškození vzorků ze zkoušky nastřelováním, základní smalt – kaolín K12T4M4



**obr. 31** Detail poškození vzorků ze zkoušky nastřelováním, krycí smalt – normální jíl



**obr. 32** Detail poškození vzorků ze zkoušky nastřelováním, krycí smalt – jemný jíl



**obr. 33** Detail poškození vzorků ze zkoušky nastřelováním, krycí smalt – kaolín K12T3M4



**obr. 34** Detail poškození vzorků ze zkoušky nastřelováním, krycí smalt – kaolín K12T4M4

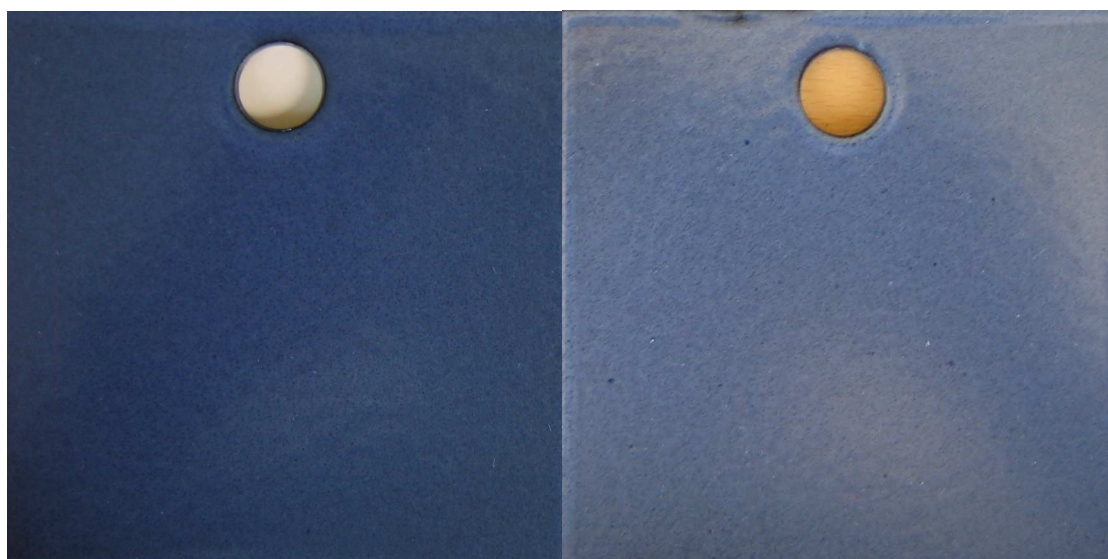
### 15.3 Vyhodnocení měření

Z výše uvedené tabulky 24 i fotodokumentace je zřejmé, že lepší výsledky při zkoušce nastřelováním vykazuje základní smalt s jemným jílem, oproti základnímu smaltu s normálním jílem, jak při prvním porušení, tak při odprýsknutí smaltového povlaku. U krycího smaltu je situace opačná. K odprýsknutí u smaltu s jemným jílem došlo při 50 N, zatímco u smaltu s normálním jílem k odprýsknutí nedošlo.

Základní smalty s kaolíny mají odolnost nejnižší. K odprýsknutí smaltu docházelo ve velké míře. U smaltů krycích s kaolíny, je však situace zcela opačná a k odprýsknutí smaltu prakticky nedošlo. Hodnoty při prvním poškození zůstaly stejné, ale hodnoty při odprýsknutí se podstatně zlepšily.

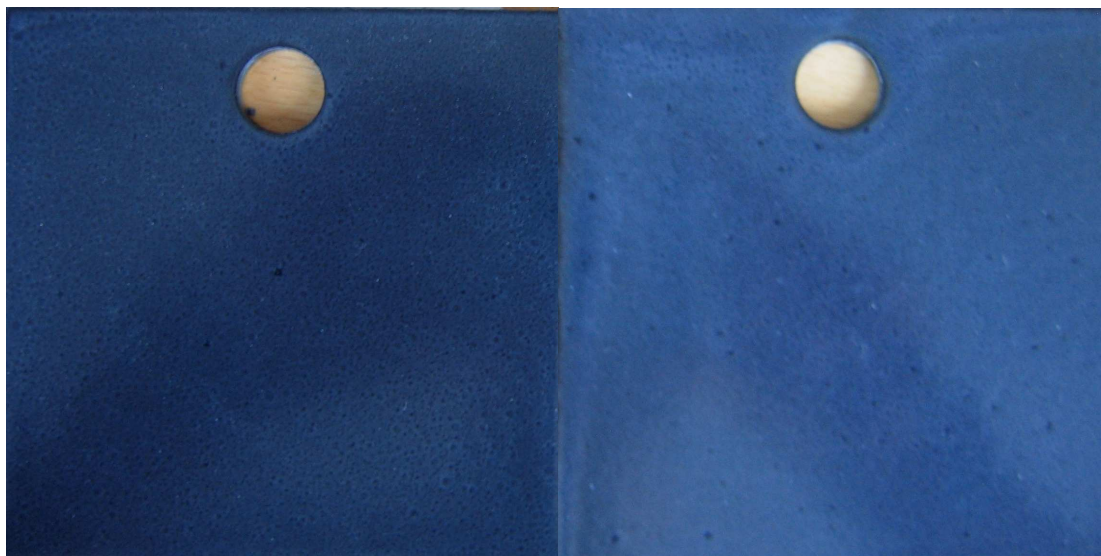
## 16 POROVNÁNÍ VZHLEDOVÝCH VLASTNOSTÍ SMALTŮ PŘI POUŽITÍ RŮZNÝCH DRUHŮ JÍLOVÝCH SLOŽEK.

Při porovnávání vzorků smaltů po vypálení, jsem zaznamenal další poznatek. Jak je vidět na obr. 35 dochází při aplikaci jemného jílu i kalcinovaných kaolínů, k ovlivnění vzhledových vlastností smaltů.

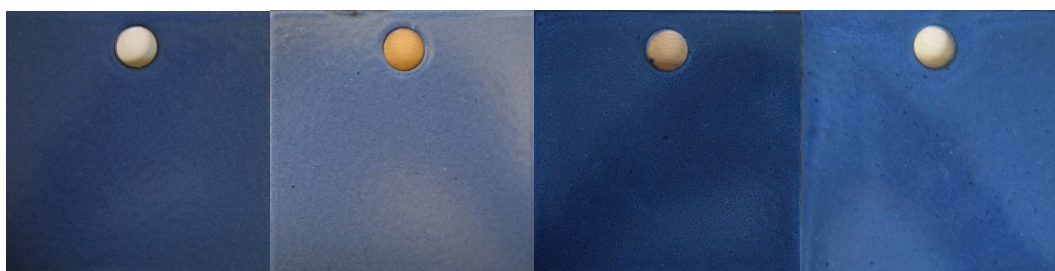


**obr. 35** Odstíny smaltů. Vlevo základní smalt – jíl MIC normální. Vpravo základní smalt – jíl MIC jemný





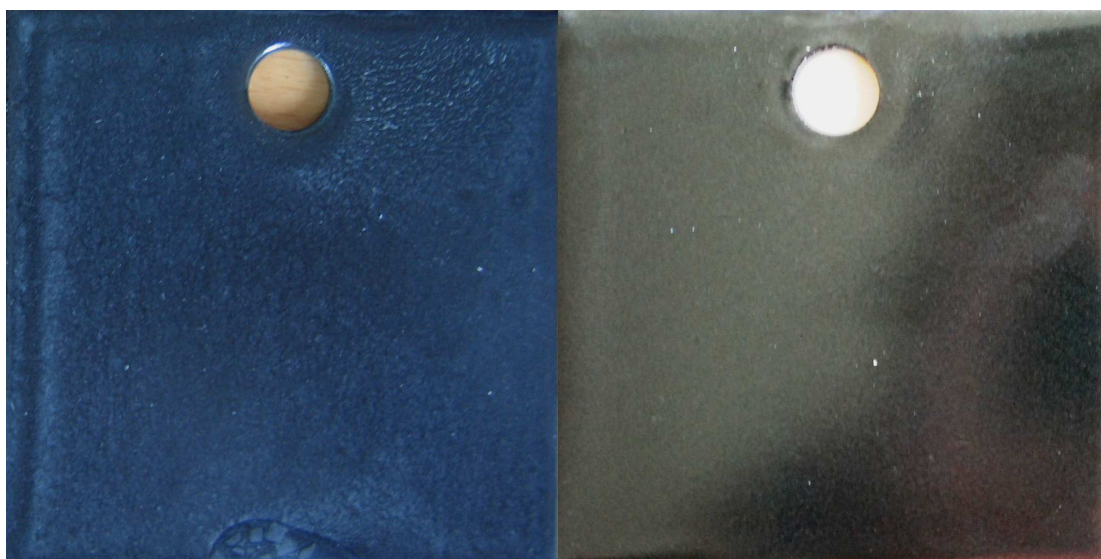
**obr. 36** Odstíny smaltů. Vlevo základní smalt – kaolín K12T3M4. Vpravo základní smalt – kaolín K12T4M4.



**obr. 37** Změny odstínů základních smaltů



**obr. 38** Odstíny smaltů. Vlevo krycí smalt – jíł MIC normální. Vpravo krycí smalt – jíł MIC jemný.



**obr. 39** Odstíny smaltů. Vlevo krycí smalt - kaolín K12T3M4. Vpravo krycí smalt - kaolín K12T4M4



**obr. 40** Změny odstínů krycích smaltů

Použitím jemného jílu došlo u smaltů ke změně jejich odstínů barvy. Základní smalt s normálním jílem má barvu šedou, s jemným nádechem do modra. Základní smalt s jemným jílem je světlešedý. U vzorků s krycím smaltem došlo k výraznější změně. Krycí smalt s normálním jílem, má typickou tmavě zelenou barvu. U krycího smaltu s jemným jílem, došlo ke změně barvy na šedou, se slabým nádechem do hněda.

U vzorků s kalcinovanými kaolíny, rovněž došlo ke změně odstínů barvy. U základních smaltů došlo k posunu barvy do modra. U smaltu krycího, vzorky s kaolínem K12T3M4 po vypálení získaly místo zelené barvy modrou a u kaolínu K12T4M4, barvu tmavě modrošedou.

Jemný jíl i kaolíny, tedy ovlivňují vzhledové vlastnosti smaltů.

## 17 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá studiem vlivu velikosti částic jílu, na lomové vlastnosti sklovitých smaltových povlaků. Dále ověřuje, změny vlastností jemně mletého jílu, zestárlého dva roky. Zabývá se rovněž možnostmi využití dodaných kalcinovaných kaolínů, ve smaltování.

V teoretické části byly prostudovány vlastnosti a technologie výroby sklovitých smaltových povlaků. Na problematiku křehkolomových vlastností je zaměřena zejména část praktická, která experimentálně zjišťuje vliv jemnosti jílu především na tvrdost, lomovou houževnatost a odolnost proti nárazům u sklovitých smaltových povlaků.

Zkušební vzorky, smaltéřské břečky i jíl dodala fa VÍTKOVICE POWER ENGINEERING, a.s. Jako podkladový kov byl použit plech KOSMALT E 300 T o tloušťce 3 mm. Povrch ocelového plechu byl mechanicky očištěn (otryskáním) a posléze odmaštěn prostředkem Simple Green zásaditý.

Ke smaltování vzorků byly použity dva druhy smaltů. Základní smalt Ferro šedý s normálním jílem a krycí smalt Vítkovice zelený PP 40 821S s normálním jílem. Dále byly tytéž smalty dodány i bez jílu. Ty byly při experimentech namíchány s jemně mletým jílem a kaolíný. Smalty byly vypalovány při teplotě 830 °C, s dobou výpalu 8 minut. Tato doba se ukázala jako nedostatečná pro smalty s kaolíný. U smaltů s kaolíný byla doba vypalování prodloužená na 16 min u základního smaltu a na 20 min u krycího smaltu.

Tloušťka povlaku u základních smaltů s normálním jílem, se pohybuje od 196  $\mu\text{m}$  do 349  $\mu\text{m}$  s průměrnou hodnotou 261  $\mu\text{m}$ . U základních smaltů s jemným jílem, se pohybuje od 116  $\mu\text{m}$  do 230  $\mu\text{m}$  s průměrnou hodnotou 163  $\mu\text{m}$ .

U krycího smaltu s normálním jílem se tloušťka pohybuje od 253  $\mu\text{m}$  do 444  $\mu\text{m}$  s průměrnou hodnotou 333  $\mu\text{m}$ . U krycího smaltu s jemným jílem se tloušťka pohybuje od 204  $\mu\text{m}$  do 262  $\mu\text{m}$  s průměrnou hodnotou 232  $\mu\text{m}$ .

U základních smaltů s kaolíný se tloušťka povlaku pohybovala od 204  $\mu\text{m}$  do 314  $\mu\text{m}$  s průměrnou tloušťkou povlaku 245  $\mu\text{m}$ .

U krycích smaltů s kaolíny K12T3M4 se tloušťka povlaku pohybovala od 411  $\mu\text{m}$  do 572  $\mu\text{m}$  s průměrnou tloušťkou povlaku 490  $\mu\text{m}$ .

Ačkoliv bylo u všech vzorků použito stejných podmínek při stříkání, projevilo se použití jemných jílu v tloušťce vrstvy smaltu. Povlaky s jemným jílem byly v průměru o 100  $\mu\text{m}$  tenčí. Při použití jemných jílu, lze dosáhnout běžných křehkolomových vlastností při tenčí vrstvě povlaku.

V další části diplomové práce, byly zkoumány křehkolomové vlastnosti smaltů s normálním jílem MIC, jemným jílem MIC a s kaolíny. Při hodnocení mikrotvrdosti smaltového povlaku z výsledků měření plyne, že nejnižších hodnot mikrotvrdosti u základního i krycího smaltu dosahoval smalt s jemným jílem MIC. Výsledkem nižší mikrotvrdosti je nižší křehkost smaltu. Jemný jíl tedy pozitivně ovlivňuje vlastnosti smaltů.

Základní smalty s kaolíny K12T3M4 i K12T4M4 mají nižší mikrotvrdost než smalt s normálním jílem MIC, ale vyšší než smalt jemným jílem MIC.

Krycí smalt s kaolínem K12T4M4 má mikrotvrdost ze všech smaltů nejvyšší. Následovaly sestupně smalt s normálním jílem MIC, kaolínem K12T3M4 a nejlepší byl opět smalt s jemným jílem MIC.

Porovnání mikrotvrdosti smaltů s čerstvým jemným jílem MIC a smaltů s jemným jílem MIC zestárým dva roky prokázalo, že smalt se zestárým jílem MIC má nižší mikrotvrdost. Vyzrállost jílu tedy kladně ovlivňuje mikrotvrdost smaltů.

U lomové houževnatosti jsou nejvyšší hodnoty dosaženy u základního i krycího smaltu při použití jemného jílu MIC. Větší hodnoty lomové houževnatosti znamenají, že smalt má větší odolnost vůči šíření trhlin. Základní smalty s normálním jílem MIC i smalty s kaolíny, mají hodnoty lomové houževnatosti na srovnatelné úrovni. U krycích smaltů má nejhorší hodnoty smalt s kaolínem K12T4M4. Následuje smalt s normálním jílem MIC a smalt s kaolínem K12T3M4. U všech měřených vzorků se vyskytovaly Palmquistovy trhliny.

Srovnáním lomové houževnatosti smaltů s čerstvým jemným jílem MIC a zestárým jemným jílem MIC bylo prokázáno, že zestárý jíl MIC má vyšší hodnoty lomové houževnatosti.

Po shrnutí výsledků hodnot mikrotvrdosti a lomové houževnatosti smaltů s normálním jílem a jemným jílem, je z výsledků měření zřejmé, že se mikrotvrdost i lomová houževnatost po použití jemného jílu posunuly k lepším křehkolomovým vlastnostem smaltů. Dva roky zestárlý jemný jíl, prokazuje lepší křehkolomové vlastnosti než jemný jíl čerstvý.

Hodnocením odolnosti smaltového povlaku proti nárazu jsem zjistil, že lepší výsledky při zkoušce nastřelováním vykazuje základní smalt s jemným jílem, oproti základnímu smaltu s normálním jílem, jak při prvním porušení, tak při odprýsknutí smaltového povlaku. U krycího smaltu je situace opačná. K odprýsknutí u smaltu s jemným jílem došlo při 50 N, zatímco u smaltu s normálním jílem k odprýsknutí nedošlo.

Základní smalty s kaolíny mají odolnost nejnižší. K odprýsknutí smaltu docházelo na velké ploše. Krycí smalty s kaolíny jsou naopak odolnější a k odprýsknutí smaltu prakticky nedošlo. Hodnoty při prvním poškození zůstaly stejné, ale hodnoty při odprýsknutí se podstatně zlepšily.

Kontrolou povrchů vzorků po vypálení jsem zaznamenal, že použitím jemného jílu došlo u smaltů ke změně jejich odstínů barvy. Základní smalt s normálním jílem má barvu šedou, s jemným nádechem do modra. Základní smalt s jemným jílem je světlešedý. U vzorků s krycím smaltem došlo k ještě k výraznější změně. Krycí smalt s normálním jílem, má typickou tmavě zelenou barvu. U krycího smaltu s jemným jílem došlo ke změně barvy na šedou, se slabým nádechem do hněda. Jemný jíl tedy ovlivňuje vzhledové vlastnosti smaltů.

U vzorků s kalcinovanými kaolíny, rovněž došlo ke změně odstínů barvy. U základních smaltů došlo k posunu barvy do modra. U smaltu krycího vzorky po vypálení získaly místo zelené, barvu modrou u kaolínu K12T3M4 a u kaolínu K12T4M4 barvu tmavě modrošedou.

Z provedených experimentálních zkoušek je prokázáno, že velikost částic jílu použitého ve smaltu, ovlivňuje křehkolomové vlastnosti sklovitých smaltových povlaků.



## 18 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Bouše, V. a kol.: *Smalty a jejich použití v protikorozi ochraně*. SNTL, Praha, 1986. 216 s.
- [2] Dietzel, A.: Was ist Email. Sprechsal Keram. Glass Email 73/1940 s. 63 – 64.
- [3] Menčík, J.: *Pevnost a lom skla a keramiky*. SNTL, Praha, 1990. 389 s. ISBN 80-03-00205-2.
- [4] Mohyla, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*. Učební texty, VŠB – TU Ostrava, 2006. 3. vydání. 156 s. ISBN 80-248-1217-7.
- [5] Podjuklová, J.: *Studium vlastností systému kov – sklovitý smaltový povlak*. Autoreferát habilitační práce, VŠB – TU Ostrava, 2000. s. 44.
- [6] Murcina, L.: *Studium křehkolomových vlastností sklovitých smaltových povlaků*. Bakalářská práce obhájená na VŠB – TU Ostrava, 2007. 55 s.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěl bych tímto poděkovat doc. Ing. Jitce Podjuklové, CSc. za cenné rady a odbornou pomoc při řešení této diplomové práce.

Leopold Murcina